

DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND LXVI.

I. *Ueber die Bestimmung der Temperatur und
Wärmeleitung fester Körper;*
von Chr. Langberg aus Christiania.

So bedeutende Fortschritte auch die mathematische Theorie der Wärmeerscheinungen durch die analytischen Untersuchungen von Fourier, Poisson u. A. gemacht hat, so lässt sich doch nicht läugnen, dass sie auf die Erweiterung unserer physikalischen Kenntnisse der Wärmephänomene nur einen beschränkten Einfluss gehabt haben, und nur wenige von den durch die mathematische Theorie angegebene Resultate sind durch Versuche nachgewiesen und bestätigt worden. Der Grund liegt wohl größtentheils in dem Mangel genauer Methoden, die Temperaturveränderungen fester Körper zu bestimmen, ohne sich dadurch zu viel von den Bedingungen der mathematischen Theorie zu entfernen.

So lehrt zum Beispiel die mathematische Analyse, dass man eins der wichtigsten Elemente der Wärmeerscheinungen, nämlich das Leitungsvermögen fester Körper, dadurch bestimmen könne, dass man das eine Ende einer sehr dünnen und langen, homogenen cylindrischen oder prismatischen Stange aus dem betreffenden Körper mit einer constanten Wärmequelle in Verbindung setzt, und die Temperatur dieser Stange in verschiedenen Abständen von dem erwärmten Ende beobachtet; die Ueberschüsse der beobachteten Temperaturen über die Temperatur der umgebenden Luft, nachdem ein Gleichgewicht der Temperatur eingetreten ist, nehmen dann in geometrischem Verhältnisse ab, wenn die Abstände der beobachteten Punkte um gleiche Unterschiede wachsen.

Zur Bestätigung dieses Gesetzes sind erst von **Biot**¹⁾, später von **Despretz**²⁾ Versuche angestellt worden; besonders die letzteren — so weit sie bekannt gemacht sind — scheinen mir aber gerade das Entgegengesetzte zu zeigen von dem was sie beweisen sollen, da die Temperaturen in den meisten Fällen viel schneller abnehmen, als nach der geometrischen Progression der Fall seyn müfste, und die Unterschiede zwischen den berechneten und beobachteten Werthen zu constant sind, um als bloße Beobachtungsfehler angesehen werden zu können. Der Grund dieses Unterschiedes kann nun erstens darin liegen, dass bei der mathematischen Herleitung des oben genannten Gesetzes, das **Newton'sche** Gesetz der Abkühlung zu Grunde gelegt wird, wonach die Geschwindigkeit der Abkühlung eines erwärmten Körpers dem Ueberschusf seiner Temperatur über die der Luft proportionirt ist, was nur bei sehr geringem Temperaturunterschiede annähernd richtig ist (und in den oben erwähnten Versuchen steigt dieser Unterschied auf 60° bis 70° C.); zweiteus wird auch die Unveränderlichkeit der Wärmeleitungsfähigkeit bei verschiedenen Temperaturen vorausgesetzt, was gewifs nicht wahrscheinlich ist; ferner verlangt die Theorie, dass die erwärmte Stange unendlich dünn sey, oder wenigstens so dünn, dass die Temperatur in jedem Punkte eines normalen Querschnitts der Stange dieselbe sey. Nun aber hat **Despretz** zu seinen Versuchen prismatische Stangen angewendet, deren quadratischer Querschnitt 21 Millimeter Breite hatte; in diese wurden an mehreren, 10 Millimeter von einander entfernten Stellen Löcher eingebohrt, von 6 Millimet. Durchmesser und 14 Millimet. Tiefe. Nachdem die Stange in horizontale Lage gebracht war, wurden diese Löcher mit Quecksilber gefüllt.

1) *Traité de physique*, T. IV, p. 670 u. f.

2) *Annales de chimie et de physique*, T. XXXVI, p. 422. —

Traité élémentaire de physique, p. 210 u. f.

ber gefüllt, und in jedes die Kugel eines Thermometers gestellt, dessen Temperatur, nachdem sie stationär geworden war, als die Temperatur des durch den Mittelpunkt des Loches gehenden Querschnitts der Stange angenommen wurde. Da der Querschnitt der eingebrochenen Vertiefungen nahe $\frac{1}{3}$ des ganzen Querschnitts der Stange betrug, hat man wohl auch Grund zu befürchten, dass diese grossen und häufigen Unterbrechungen der Continuität der Stangen nicht unwesentliche Störungen in der Bewegung und Vertheilung der Wärme hervorbringen könnten. Man sieht folglich, dass die bei den Versuchen angewendete Methode nur höchst unvollkommen die von der Theorie gestellten Bedingungen erfüllte, und es bleibt daher noch unbestimmt, ob die beobachteten Abweichungen von dem theoretischen Gesetz nur einer fehlerhaften Beobachtungsmethode oder einem Mangel der Theorie zuzuschreiben seyen.

Die Wichtigkeit oben genannten Gesetzes, sowohl als Basis für die mathematische Theorie der Wärmeerscheinungen, als wegen seiner Anwendung für die Bestimmung der Leistungsfähigkeit fester Körper, schien mir groß genug, um zu versuchen, ob man nicht eine Methode finden könnte, wodurch die oben angezeigten Uebelstände entfernt würden. Hierzu wäre also erforderlich, dass man den Unterschied der Temperatur der Stange und der umgebenden Luft für so kleine Temperaturüberschüsse der ersteren, für welche das Newton'sche Gesetz der Abkühlung noch ganz genau ist, scharf bestimmen könnte, und zwar für beliebig kleine Durchmesser der Stangen, und ohne die Continuität derselben durch eingebrochene Vertiefungen zu unterbrechen. Die Thermosäule schien mir hierzu ein brauchbares Mittel darzubieten, und durch die Vorrichtungen, die in dem Folgenden beschrieben werden sollen, hoffe ich, dass dieselbe zur Beobachtung der in den festen Körpern stattfindenden freien Wärme ein viel genaueres Meßwerkzeug

werden kann, als irgend einer der bisher angewandten Apparate.

Die Versuche, zu deren Beschreibung ich jetzt übergehe, wurden in dem physikalischen Cabinet des Hrn. Prof. Magnus angestellt, der die Güte hatte, mir die hiezu nöthigen Apparate anzuvertrauen, und dessen freundlicher Leitung der glückliche Erfolg dieser Untersuchungen grössttentheils zugeschrieben werden kann.

Durch verschiedene Vorversuche hatte ich gefunden, dass man immer dieselbe Ablenkung der Multiplicatornadel bekam, wenn das eine Ende einer aus wenigen Elementen bestehenden Thermosäule in gleichförmige Berührung mit einem Körper von constanter Temperatur gebracht und mit gleicher Kraft gegen denselben angedrückt wurde. Es dauerte jedesmal 2 bis 2½ Minuten ehe die Multiplicatornadel zur Ruhe kam, und die Berührung konnte dann beliebige Zeit verlängert werden, ohne dass sich der Stand der Nadel merklich änderte.

— Um die Berührung stets gleichförmig zu machen, was bei einer, aus mehreren Elementen bestehenden Säule immer sehr schwierig oder beinahe unausführbar ist, ließ ich mir eine nur aus zwei Elementen, Wismuth und Antimon, bestehende Säule fertigen, die also an jedem Ende nur eine Löthstelle hatte. Die Enden waren facettenartig abgefeilt, so dass jedes Ende eine rectangulaire Fläche von 1,7 Millimet. Länge und 0,7 Millimet. Breite darbot. Die Länge der ganzen Säule betrug 36,3 Millimeter, und die einzelnen Stäbchen waren sehr dünn, nämlich 1,7 Millimet. breit und 1,0 Millimet. dick.

Auf einem starken horizontalen, mit einer Eintheilung versehenen Brette waren drei Ständer befestigt, von welchen jeder an einem gabelförmigen Arm zwei verticale, einander gegenüberstehende und in feine Spitzen auslaufende Glasstäbchen trugen, zwischen welchen die zu untersuchenden Metallstäbe parallel dem eingetheilten horizontalen Brette, in einer Höhe von etwa 24 Centimet.

über denselben festgeklemmt wurden; ein vierter Ständer am Ende des Breites diente dazu, das kalte Ende der Stange während der Versuche durch eine Zwingschraube unverrückt festzuhalten. Um eine für längere Zeit constante Wärmequelle zu erhalten, geschah die Erwärmung des einen Endes der Stange durch kochendes Wasser, und die Stange ging durch einen Kork, der in eine unter der Oberfläche des Wassers im Kochgefäß angebrachte Oeffnung eingesteckt wurde.

Durch zwei doppelte polirte Messingschirme, die durch eine in ihrer Mitte angebrachte Oeffnung die Stange durchgehen ließen, wurde die Thermosäule und der zu untersuchende Theil der Stange gegen die Strahlung der Wärmequelle geschützt. Das Stativ der Säule wurde auf einen Schlitten festgeschraubt, der sich längs dem eingetheilten horizontalen Brett und parallel der Metallstange verschieben ließ, wodurch der gegenseitige Abstand der verschiedenen Punkte der Stange, deren Temperatur beobachtet wurde, leicht und genau bestimmt werden konnte. Um die Thermosäule jedesmal mit derselben Kraft gegen die Stange anlegen zu können, war in dem lotrechten Stiel des Stativs eine Spiralfeder angebracht, welche die Säule in die Höhe hob und gegen die untere Seite der Stangeandrückte; die Säule konnte ferner in gegen die Stange senkrechter Richtung derselben genähert oder von derselben entfernt werden.

Die Beobachtungen selbst wurden auf folgende Weise angestellt. Nachdem die Stange überall eine unveränderliche Temperatur angenommen hatte, was gewöhnlich erst nach Verlauf von $2\frac{1}{2}$ bis 3 Stunden geschah, wurde der Schlitten, worauf die Säule festgeschraubt war, gegen die Stange geschoben, bis das obere Ende der vertical gestellten Säule gerade unter die Stange kam; die Säule wurde dann durch die Spiralfeder des Stativs in die Höhe gehoben und gegen den zu untersuchenden Punkt der Stange gedrückt. Die Nadel des Multiplicators ward au-

genblicklich abgelenkt. Ich wartete bis sie nach Verlauf von etwa zwei Minuten zur Ruhe kam, und nach notirter Ablenkung wurde die Säule wieder von der Stange entfernt. Nach jeder Beobachtung wartete ich gewöhnlich etwa 4 Minuten ehe ich die Säule wieder in Berührung mit der Stange brachte, theils um die Nadel des Multiplicators wieder auf Null kommen zu lassen, theils um der möglicherweise durch die Berührung der Säule hervorgebrachten Störung des Temperaturgleichgewichts der Stange Zeit zur Ausgleichung zu geben. Dass eine solche Störung jedenfalls sehr gering war, ward dadurch bewiesen, dass mehrere unmittelbar nach einander an derselben Stelle gemachte Beobachtungen immer sehr nahe identische Resultate gaben, oder Differenzen, die innerhalb der Gränzen der Beobachtungsfehler fielen. Selbst nach ein bis zwei Stunden fortgesetzten Beobachtungen war die vermöge einer Wärmeableitung durch die Säule hervorgebrachte Störung entweder ganz unmerklich oder außerst gering, wenigstens wenn die Beobachtungen so angestellt wurden, dass ich immer von einer weniger erwärmten Stelle zu einer mehr erwärmten überging, und nach der letzten Beobachtung an der wärmsten Stelle etwa eine Viertelstunde wartete, ehe ich wieder mit der Beobachtung des entferntesten Punktes anfing. Diese jedenfalls bei häufig und lange Zeit fortgesetzten Beobachtungen doch zu befürchtende Fehlerquelle konnte aber leicht dadurch entfernt werden, dass man nur die ersten Ausschläge der Multiplicatornadel statt der Ablenkungen beobachtete, wodurch die Dauer der Berührung bis auf wenige, etwa 10 bis 12, Secunden vermindert wurde, und überhaupt viel Zeit erspart werden kounte.

Die Trägheit meiner Multiplicatornadel hat mich hauptsächlich bewogen bei meinen Versuchen nicht die Ausschläge, sondern die festen Ablenkungen der Nadel zu benutzen.

Was man bei diesen Versuchen unmittelbar beob-

achten will, ist der Ueberschuss der Temperatur der Stange über die der umgebenden Luft, welcher der Intensität des thermo-elektrischen Stromes proportionirt angenommen wird, wenn das eine Ende der Säule die Temperatur der Stange, das andere Ende die der Luft hat. Nun könnte man aber gegen die Genauigkeit der Methode einwenden, es wäre zu befürchten, daß die von der Stange während der Berührung abgeleitete Wärme sich nach und nach zu dem anderen Ende der Säule fortpflanzte und die Temperatur dieses Endes erhöhte, wodurch die beobachteten Temperaturunterschiede zu gering ausfallen müßten. Nachstehende Beobachtungsreihen zeigen aber, daß die Nadel ihren Stand im Verlauf von mehr als einer halben Stunde nicht im Geringsten veränderte, obschon die Säule während der ganzen Zeit in fortwährender Berührung mit der Stange war.

1.		2.	
Uhr.	Ablenkung.	Uhr.	Ablenkung.
1 ^h 34'	19°,4	3 ^h 18'	18°,7
36	18,9	22	18,7
38	18,7	24	18,6
39	18,8	25	18,6
40	18,9	27	18,5
41	18,8	28	18,6
43	19,0	33	18,7
53	19,5	36	18,7
56	19,3	44	18,7
		50	18,8
		52	18,7

In der ersten dieser beiden Reihen hat die Ablenkung anfangs etwas abgenommen, aber nur um wieder auf ihre erste Größe zurückzukommen, und die kleinen Schwankungen der Nadel haben also nur ihren Grund in der durch Schwankungen der Lufttemperatur hervorgebrachten Veränderung der Temperatur der Stange. In der zweiten Reihe hat die Nadel drei Viertelstunden lang ihren Stand ganz unverändert behalten.

Der mir zu Gebote stehende Multiplikator war etwas

träge, die Zeit einer Doppelschwingung des Nadelsystems war 26",4. Er wurde, nach Melloni's Methode, mittelst der Thermosäule graduirt, und es ergab sich, dass schon bei Ablenkungen, die 6 Grad überschritten, die Intensität des elektrischen Stromes nicht mehr den Ablenkungen proportionirt waren, während bei den Melloni'schen Multiplicatoren diese Proportionalität sich bei-läufig bis 20° erstreckt. Bei der Graduirung des Multiplicators sowohl als bei den späteren Versuchen zeigte sich ein Uebelstand, dessen wahren Grund nebst Mittel zu seiner Beseitigung ich vergebens gesucht habe. Die Nadel des Multiplicators veränderte nämlich fortwährend ihren Stand, so dass, wenn sie bei dem Anfang der Beobachtungen genau auf Null eingestellt war, sie nach beendigten Versuchen bald rechts, bald links vom Nullpunkt zur Ruhe kam, und von einem Tag bis zum andern oft eine Abweichung von mehreren Graden zeigte. Ich vermutete sogleich, dass die in den umschliessenden Glas-cylinder möglicherweise stattfindenden Luftströmungen die Hauptursache dieser Bewegungen seyen, und ließ daher die Nadel so viel wie möglich luftdicht einschliessen, ohne dass aber die Bewegungen dadurch merklich verringert wurden. Stand der Zeiger rechts vom Nullpunkt und legte ich die Hand auf die rechte Seite des umschliessenden Glascylinders, so wanderte die Nadel nach Verlauf von wenigen Secunden nach der linken Seite, und konnte auf diese Weise oft bis zu einer Abweichung von 4 bis 6 Graden links gebracht werden. Nahm ich die Hand wieder weg, so ging die Nadel nach einiger Zeit wieder auf ihre frühere Stelle rechts vom Nullpunkt zurück. Aehnliche Erscheinungen fanden statt, wenn der Zeiger ursprünglich links vom Nullpunkt stand und ich die Hand auf die linke Seite des Glascylinders legte. Dagegen habe ich mehrmals, statt die Hand auf den Glascylinder zu legen, diesen mittelst der Flamme einer Spirituslampe erwärmt, ohne dass dadurch ein merklicher

Rückgang der Nadel bewirkt wurde, wenigstens nicht so groß wie bei der Auslegung der Hand. Die durch die Hand bewirkte Erwärmung des Glases scheint also nicht die Ursache der erwähnten Erscheinung zu seyn; eben so wenig ist sie in dem das Multiplicatorgewinde bildenden Kupferdraht zu suchen, da ein gewöhnlich vorkommender magnetischer Zustand einzelner Theile desselben zu einer Störung ganz anderer Art Anlaß giebt. Ich habe mich übrigens durch specielle Versuche überzeugt, daß mein Multiplicatorgewinde keinen störenden Einfluß dieser Art ausübt.

Die durch Temperaturveränderungen hervorgebrachte ungleiche Ausdehnung des Messingständers, an dem der das Nadelsystem tragende einfache Coconfaden befestigt war, bewirkte auch häufig eine Excentricität des Zeigers, die eine mitwirkende Ursache zu diesen Wanderungen der Nadel seyn möchte.

Obschon ich sowohl bei der Graduirung des Multiplicators, als bei den folgenden Versuchen immer sorgfältig den Stand der Nadel controlirt habe, macht doch diese Unruhe derselben in Verbindung mit dem Umstand, daß die zur Graduirung gebrauchten Argand'schen Lampen nur für kurze Zeit eine ganz constante Wärmestrahlung darboten, daß ich die Genauigkeit der nachstehenden Intensitätstafel nur bis auf ein oder höchstens zwei Zehntelgraden verbürgen kann.

Tafel des Verhältnisses zwischen der Intensität des elektrischen Stromes und den entsprechenden Ablenkungen der Nadel meines Multiplicators.

Ablenk.	Kraft.	Diff.	Ablenk.	Kraft.	Diff.	Ablenk.	Kraft.	Diff.
1°	1,0	1,0	7°	7,1	1,1	13°	14,2	1,3
2	2,0	1,0	8	8,2	1,2	14	15,3	1,3
3	3,0	1,0	9	9,4	1,2	15	16,8	1,3
4	4,0	1,0	10	10,6	1,2	16	18,1	1,3
5	5,0	1,0	11	11,8	1,2	17	19,4	1,3
6	6,0	1,0	12	13,0	1,2	18	20,7	1,3
7	7,1	1,1	13	14,2	1,2	19	22,0	1,3

Ablenk.	Kraft.	Diff.	Ablenk.	Kraft.	Diff.	Ablenk.	Kraft.	Diff.
19°	22,0	1,4	27°	33,7	1,7	35°	51,0	2,8
20	23,4	1,4	28	35,4	1,8	36	53,8	3,0
21	24,8	1,4	29	37,2	1,9	37	56,8	3,2
22	26,2	1,4	30	39,1	2,0	38	60,0	3,3
23	27,6	1,4	31	41,1	2,1	39	63,3	3,4
24	29,0	1,5	32	43,2	2,4	40	66,7	3,5
25	30,5	1,6	33	45,6	2,7	41	70,2	3,6
26	32,1	1,6	34	48,3	2,7	42	73,8	3,6
27	33,7	1,6	35	51,0	2,7			

Weiter als bis 42° habe ich die Graduirung nicht fortgesetzt, weil ich überhaupt nur kleine Temperaturunterschiede zu messen beabsichtigte, und weil die Kräfte bei grösseren Ablenkungen so schnell zunehmen, dass die unvermeidlichen Beobachtungsfehler auf die Genauigkeit der Versuche einen zu grossen Einfluss haben würden. Wo ich grössere Temperaturunterschiede zu messen wünschte, habe ich vorgezogen eine Widerstandsrolle in die Kette einzuschalten, um dadurch die Ablenkungen der Nadel innerhalb der Gränzen der Tafel zu bringen.

Ehe ich zur Discussion der eigentlichen Versuche übergehe, wird es gut seyn sich eine vorläufige Idee zu bilden von dem Grade der Genauigkeit, die bei dieser Art von Versuchen überhaupt zu erreichen ist, oder von der Grösse des Beobachtungsfehlers, der bei den von mir angestellten Versuchen befürchtet werden muss.

- 1) So eben habe ich gesagt, dass ich die Genauigkeit der Intensitätstafel nur bis etwa ein Zehntelgrad verbürgen kann.
- 2) Der Multiplikator ist nur in ganze Grade eingeteilt, und obwohl die Ablesungen mittelst einer Lupe gemacht wurden, kann doch der Fehler einer einzelnen Ablesung auf 0,1 bis 0,2 Grade geschätzt werden.
- 3) Die früher besprochenen Veränderungen in dem Stande des Nullpunkts der Nadel lassen auch immer einen Fehler von etwa 0,1 Grad befürchten. Den durch diese drei, hauptsächlich in Unvollkom-

menheiten meines Multiplicators liegenden Fehlerquellen (die also gegen die Brauchbarkeit der Methode im Allgemeinen nichts beweisen können), zusammen hervorgebrachten etwaigen Fehler einer einzelnen Beobachtung schätze ich daher auf 0,4 bis 0,5 Grad.

4) Die grösste Unsicherheit in den erhaltenen Resultaten entsteht aber durch die Schwankungen der Temperatur der Luft im Zimmer, und die durch die stetigen Luftströmungen hervorgebrachte partielle Erwärmung und Erkältung einzelner Stellen der bei den Versuchen angewandten Metallstangen; ein Uebelstand, der besonders bei Beobachtung sehr kleiner Unterschiede zwischen der Temperatur der Stange und der der Luft, und bei dem geringen Durchmesser der ersteren von grossem Einflus ist. — Die Grösse des hiedurch hervorgebrachten Unterschiedes zwischen zweien Beobachtungen an derselben Stelle ist natürlich von der Veränderlichkeit der Lufttemperatur abhängig; selten übersteigt er jedoch einen Grad, wenn nicht die Umstände so ungünstig waren, dass überhaupt die ganze Beobachtungsreihe verworfen werden musste. Durch Vervielfältigung der Beobachtungen kann indessen diese Fehlerquelle ziemlich eliminiert werden, und der hieraus entspringende Fehler in den später mitzutheilenden Versuchen mag wohl höchstens $0^{\circ},5$ betragen ¹⁾. So lange also die Unterschiede zwischen den beobachteten und berechneten Werthen des Temperaturüber-

1) Melloni sagt (*Annales de chim. et de phys.*, *LIII*, p. 29) von dem Grade der Genauigkeit, die bei Beobachtungen mit der Thermosäule über die strahlende Wärme erreicht wurde, dass bei seinen Versuchen die Unterschiede zwischen verschiedenen Beobachtungen derselben Wärmestrahlung oft Null waren, bisweilen $0^{\circ},5$, und nie über einen Grad. Also scheint der zu befürchtende Fehler einer einzelnen Beobachtung bei meinen Versuchen nicht viel grösser zu seyn als bei Beobachtungen über die strahlende Wärme.

schusses der Stange nicht einen bis anderthalb Grad übersteigen, kann daraus noch nichts gegen die Richtigkeit der Theorie gefolgert werden.

Eine Aenderung von einem Grad in der Ablenkung entspricht aber einem verschiedenen Intensitätsunterschied je nach der Grösse der Ablenkung. Zwischen 0° und 20° zeigt im Mittel 1° Unterschied in der Ablenkung eine Veränderung der Intensität von 1,17, zwischen 20° und 30° von 1,71, und zwischen 30° und 40° von 2,76. Durch Versuche, die später angegeben werden, habe ich gefunden, dass bei meiner Säule und meinem Multiplicator ein Unterschied in der Intensität des thermo-elektrischen Stromes gleich 1 einem Temperaturunterschied von $0^\circ,133$ C. entspricht. Der zu befürchtende Beobachtungsfehler wird also, selbst bei den grössten Ablenkungen, nicht etwa $0^\circ,4$ C. übersteigen. In der That hat er auch nie, selbst unter den ungünstigsten Umständen diese Gränze erreicht. Die Metalle, die ich zu meinen Versuchen angewendet habe, sind Kupfer, Stahl, Zinn und Blei; sie waren alle zu cylindrischen Drähten oder dünnen Stäben ausgezogen, und ihre Länge so gross, dass selbst in der Mitte des Stabes kein Einfluss der Wärmequelle mehr zu spüren war; nur bei dem besser leitenden Kupferdraht war eine Erwärmung bis gegen das Ende hin zu bemerken. Da mein Zweck bei diesen Versuchen mehr die Bestätigung des analytischen Gesetzes und die Prüfung der Methode des Experiments, als die Bestimmung der Leistungsfähigkeiten der angewendeten Substanzen war, so ließ ich den Stäben ihre metallische Oberfläche; bei den drei erstgenannten Metallen blieb die Oberfläche während der Versuche ziemlich rein und blank; allein der Bleidraht hatte sich bald mit einem Oxydhäutchen überzogen, das nach jeder Erwärmung dicker wurde.

Versuche mit dem Kupferdraht.

Durchmesser des Drahtes = 5,87 Millimeter. Länge des Drahtes = 1,42 Meter.

I.

Mittlere Temperatur der Luft + 19°,78 C.

x	Ablenkung	Kraft		A
		beobacht.	berechn.	
4	26°,95	33,62	33,95	-0,33
6	21°,3	25,22	24,78	+0,44
8	16°,1	18,23	18,08	+0,15
10	12°,1	13,12	13,19	-0,17
12	8°,9	9,28	9,63	-0,35
14	7°,1	7,21	7,03	+0,18

Bezeichnet man die mit dem Temperaturüberschuss proportionale Stromstärke durch i , und durch x die von einem beliebigen Anfangspunkte gerechneten Abscissen, positiv von dem wärmeren gegen das kältere Ende der Stange, bedeutet ferner ω den normalen Querschnitt des Stabes oder Drahtes, ε den Perimeter dieses Querschnittes, k die innere, p die äußere Wärmeleitungsfähigkeit des Körpers, den man untersuchen will, und setzt man

$$\frac{\varepsilon p}{\omega k} = g^2,$$

so ist bekanntlich der analytische Ausdruck für die Wärmevertheilung:

$$i = a \cdot 10^{\frac{m}{\omega k} \cdot x} \quad \dots \dots \dots \quad (A)$$

wenn $m = 2.302585$ der Modulus der natürlichen Logarithmen ist. Aus dieser Gleichung findet man:

$$\log i = \log a - \frac{g^2}{m} x \quad \dots \dots \dots \quad (B)$$

Die obigen Beobachtungen geben:

$$\log i = 1,80450 - 0,06842 x.$$

Die Einheit der Abscissen in dieser und in allen folgenden Versuchsreihen ist gleich 40 Millimeter.

Die mit diesen Werthen der Constanten berechneten Werthe von i stimmen, wie man sieht, sehr gut mit den beobachteten, da der größte Unterschied beider nur

0,4 oder 0°,06 C. beträgt. Bei so kleinem Temperaturüberschusse, wie in dieser Versuchsreihe, wo der größte Ueberschuss nicht über 4°,5 C. steigt, scheint also das Gesetz der geometrischen Progression ganz genau zu seyn.

II.

Mittlere Lufttemperatur 19°,54.

<i>x</i>	Ablenkung.	<i>i</i>		<i>A</i>
		beobacht.	berechn.	
4	25°,97	32,05	32,60	-0,55
6	19,70	22,48	22,57	-0,09
8	14,15	15,70	15,63	+0,07
10	10,45	11,14	11,07	+0,07
12	7,55	7,71	7,66	+0,05
14	4,97	4,97	5,31	-0,34

$$\log i = 1,83275 - 0,07987 x.$$

Auch hier findet eine fast vollständige Uebereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Temperaturüberschüssen statt.

III.

Mittlere Lufttemperatur 12°,63.

<i>x</i>	Ablenkung.	<i>i</i>		<i>A</i>
		beobacht.	berechn.	
0	41°,97	70,60	70,35	+0,25
2	33,60	47,22	47,54	-0,32
3	29,93	38,97	39,08	-0,11
6	18,95	21,93	21,70	+0,23
9	11,17	12,00	12,06	-0,06

$$\log i = 1,84727 - 0,08512 x.$$

IV.

Mittlere Lufttemperatur 19°,41.

<i>x</i>	Ablenkung.	<i>i</i>		<i>A</i>
		beobacht.	berechn.	
0	41°,03	70,55	70,52	+0,03
1	38,97	60,23	59,73	+0,50
2	34,67	50,11	50,59	-0,48
6	21,87	26,02	26,04	-0,02
9	14,27	15,85	15,82	+0,03

$$\log i = 1,84833 - 0,07212 x.$$

V.

Mittlere Lufttemperatur $16^{\circ}25$.

x	Ablenkung.	i		A
		beobacht.	berechn.	
0	42°,18	74,45	73,94	+0,51
6	21°,37	25,32	25,70	-0,38
9	13°,75	15,18	15,15	+0,03
12	8°,65	8,98	8,93	+0,05

$$\log i = 1,86890 - 0,07651 x.$$

Da der Unterschied zwischen den beobachteten und berechneten Werthen von i in keiner von diesen fünf Versuchsreihen über 0,5 beträgt oder $0^{\circ},07$ C., so scheint dadurch das Gesetz der Wärmevertheilung, wenigstens für Temperaturüberschlässe, die 70,0 oder beiläufig 10° C. nicht übersteigen, in Bezug auf Kupfer völlig bestätigt. Um zu sehen, ob dieses auch für etwas höhere Temperaturen der Fall sey, habe ich in die Thermokette eine Widerstandsrolle, bestehend aus einen sehr dünnen, 25 Fuß langen Kupferdraht, eingeschaltet. Der Widerstand dieser Rolle ist aus mehreren Versuchen gleich 4,922 gefunden, wenn der Widerstand der Säule und des Multiplicators ohne Rolle gleich Eins ist; also verhält sich die Stromstärke, wenn kein Widerstand eingeschaltet ist, zu der Stromstärke im entgegengesetzten Falle wie $1 + 4,922 : 1$, oder sie ist 5,922 Mal so groß. Auf diese Weise wurden folgende zwei Versuchsreihen angestellt:

Mittlere Lufttemperatur $19^{\circ}60$.

x	Ablenkung.	i		A
		beobacht.	berechn.	
0	22°,71	27,19	27,58	-0,39
2	16°,97	19,26	19,28	-0,02
3	10°,93	11,72	11,26	+0,46
6	6°,38	6,42	6,58	-0,16

$$\log i = 1,51841 - 0,07780 x.$$

Der Anfangspunkt der Abscissen in den früheren Beobachtungen entspricht der Abscisse $x=3$ in dieser und der folgenden Versuchsreihe.

VII.

Mittlere Lufttemperatur $20^{\circ},75$.

x	Ablenkung.	i		A
		beobacht.	berechn.	
0	22°,56	27,07	27,33	-0,26
2	16°,55	18,72	18,81	-0,09
3	10°,44	11,13	10,75	+0,36
6	6°,01	6,01	6,14	-0,13

$$\log i = 1,51772 - 0,08109 x.$$

Die Unterschiede zwischen den beobachteten und berechneten Werthen von i sind auch in diesen beiden Reihen so klein, dafs kein Zweifel über die Richtigkeit des Gesetzes stattfinden kann; auch ist das logarithmische Decrement oder der Exponent der geometrischen Progression derselbe wie früher.

Nimmt man an, dafs dasselbe Gesetz auch für höhere Temperaturen gültig sey, so kann man dadurch die Temperatur des erwärmten Endes des Kupferdrahts in Multipliator-Einheiten bestimmen, und damit das Verhältnis zwischen der Stromstärke und den Thermometergraden finden. Der Draht ging durch einen Kork, der in ein nahe an dem Boden des Kochgefäßes angebrachtes kurzes Ansatzrohr passte, in das siedende Wasser hinein; ich habe die Mitte dieses Korkes, oder das äufserste Ende des Ansatzrohrs, als den Punkt betrachtet, wo der Kupferdraht noch die Temperatur des Wassers hatte; der Abstand dieses Punktes von dem Anfangspunkt der Abscissen war gleich - 6,15. Man findet folglich für den Temperaturüberschuss dieses Punktes in Multipliator-Einheiten nach Versuch VI:

$$i = 99,78.$$

Der Ueberschuss der Temperatur des Wassers über die der Luft ist gleich $100^{\circ} - 19^{\circ},60 = 80^{\circ},4$. Also entspricht 1 Grad C. $\frac{29,28}{80,4} = 1,235$ Einheiten des Multiplicators. Auf dieselbe Weise findet man aus Versuch VII 1° C. gleich 1,311 Multipliator-Einheiten. Als Mittel aus beiden Bestimmungen habe ich daher angenommen, dass

dass 1° der hunderttheiligen Scala 1,273 Multiplicator-Einheiten entspricht, wenn die Widerstandsrolle in die Kette eingeschaltet ist. Da die Stromstärke ohne Widerstandsrolle 5,922 Mal größer ist, als mit derselben, so kann man annehmen, dass 1° C. im ersten Fall 7,537 Multiplicator-Einheiten, oder dass 1° des Multiplicators von Null an gerechnet $0^{\circ},133$ des hunderttheiligen Thermometers entspricht.

Versuche mit der Zinnstange.

Durchmesser der Stange = 9,28 Millimeter. Länge derselben = 1,66 Meter.

Mittlere Lufttemperatur $17^{\circ},03$.

x	Ablenkung	i	A
	beobacht.	berechn.	
4	19,70	22,98	+0,72
5	14,85	16,61	+0,01
6	11,30	12,16	-0,21
8	6,55	6,61	-0,26
9	5,10	5,10	-0,02
10	3,77	3,77	-0,05
11	2,97	2,97	+0,12

$$\log i = 1,47517 - 0,12758 x.$$

Mittlere Lufttemperatur $16^{\circ},31$.

x	Ablenkung	i	A
	beobacht.	berechn.	
1	36,37	54,91	+1,24
4	18,90	21,87	-0,12
6	11,27	12,12	-0,02
8	6,27	6,30	-0,39
11	2,87	2,87	+0,13

$$\log i = 1,85885 - 0,12914 x.$$

III.
Mittlere Lufttemperatur $16^{\circ},46$.

x	Ablenkung.	i beobacht.	i berechn.	Δ
- 2,75	25°,40 (1)	184,41	164,73	+19,68
+ 1	36,17	54,31	53,31	+1,00
4	19,3	22,42	22,02	+0,40
6	11,0	11,80	12,22	-0,42
8	6,5	6,55	6,78	-0,23
11	2,9	2,90	2,80	+0,10

$$\log i = 1,85481 - 0,12798 x.$$

IV.
Mittlere Lufttemperatur $16^{\circ},08$.

x	Ablenkung.	i beobacht.	i berechn.	Δ
- 2	21°,05 (2)	147,22	139,16	+8,06
+ 1	36,12	54,16	54,49	-0,33
4	18,90	21,87	21,34	+0,53
6	10,45	11,14	11,42	-0,28
8	6,13	6,14	6,11	+0,03
11	2,4	2,40	2,39	+0,01

$$\log i = 1,87199 - 0,13571 x.$$

V.

Mittlere Lufttemperatur $17^{\circ},11$.

x	Ablenkung.	i beobacht.	i berechn.	Δ
1	36°,95	56,65	55,52	+1,13
4	18,7	21,61	21,94	-0,33
5	14,7	16,41	16,09	+0,32
6	10,6	11,32	11,81	-0,49
8	6,4	6,44	6,36	+0,08
9	5,0	5,00	4,67	+0,33
10	3,5	3,50	3,42	+0,08
11	2,35	2,35	2,51	-0,16

$$\log i = 1,87893 - 0,13445 x.$$

Man sieht, dass auch für die Zinnstange die Temperaturüberschüsse, bei kleinen Werthen derselben, genau dem Gesetz der geometrischen Progression folgen. Allein für

1) Mittelt Einschaltung der Widerstandsrolle beobachtet.

2) Mit Widerstandsrolle.

Temperaturüberschüsse, die mehr als etwa 30 Multipli-
cator-Einheiten oder beiläufig 4° C. betragen, scheint
dies nicht mehr der Fall zu seyn, da die berechneten
Werthe von i stets kleiner sind als die beobachteten.
Den Grund dieses Unterschiedes wollen wir später un-
tersuchen bei der Discussion der Versuche mit den Blei-
und Stahldrähten, wo diese Abweichungen in noch grösse-
rem Maasse hervortreten.

Versuche mit der Bleistange.

Durchmesser des Drahtes = 9,41 Millimeter. Länge
desselben = 1,66 Meter.

I.

Mittlere Lufttemperatur $18^{\circ}97$.

x	Ablenkung.	i	A
	beobacht.	berechn.	
10	2,57	2,61	- 0,04
8	4,37	4,26	+ 0,11
7	5,45	5,43	+ 0,02
6	6,75	6,94	- 0,11
5	9,43	8,87	+ 1,05
4	12,35	11,32	+ 2,10
3	16,67	14,46	+ 4,51
0	38,27	30,14	+ 30,75

Aus den ersten vier Beobachtungen ist abgeleitet:

$$\log i = 1,47909 - 0,10629 x,$$

wodurch die Beobachtungen bis einen Temperaturüber-
schuss von etwa 7 Einheiten genau ausgedrückt werden;
allein für grössere Temperaturunterschiede giebt die For-
mnel immer zu kleine Werthe, und die fortschreitende
Grösse der Unterschiede zwischen den beobachteten und
berechneten Werthen von i setzt es außer Zweifel, dass
das einfache Gesetz der geometrischen Progression hier
nicht länger gültig ist. Dasselbe Resultat geht aus
den folgenden zwei Beobachtungsserien ebenfalls deut-
lich hervor.

III.
Mittlere Lufttemperatur 19°,82.

x	Ablenkung	i		A
		beobacht.	berechn.	
10	2,9	2,90	2,96	- 0,06
8	4,78	4,78	4,51	+ 0,27
7	5,43	5,43	5,56	- 0,13
6	6,77	6,77	6,85	- 0,08
5	9,07	9,48	8,44	+ 1,04
4	12,15	13,18	10,41	+ 2,77
3	16,90	19,27	12,83	+ 6,44
0	37,73	59,14	24,01	+ 35,13

$$\log i = 1,38041 - 0,09079 x.$$

III.
Mittlere Lufttemperatur 22°,80.

x	Ablenkung	i		A
		beobacht.	berechn.	
10	1,97	1,97	1,92	+ 0,05
8	3,12	3,12	3,24	- 0,12
7	4,07	4,07	4,21	- 0,14
6	5,70	5,70	5,46	+ 0,24
5	6,81	6,89	7,09	- 0,20
4	9,68	10,40	9,22	+ 1,18
3	14,03	15,54	11,97	+ 3,57
0	34,37	49,30	26,23	+ 23,07

$$\log i = 1,41882 - 0,11359 x.$$

Der Grund dieser Abweichung ist schwerlich in den Dimensionen des Bleidrahts zu suchen; denn erstens war dessen Länge so groß, dass selbst in der Mitte keine Spur von Erwärmung zu bemerken war; ja die Säule gab sogar bei Berührung mit dem von der Wärmequelle entfernten Ende des Drahts einen kleinen negativen Ausschlag, weil die Temperatur des Zimmers gewöhnlich vor den Versuchen im Steigen war, und das unerwärmte Ende des Drahts nicht sogleich den Änderungen der Lufttemperatur folgen konnte, sondern immer hinter denselben zurückblieb; zweitens war auch der Durchmesser des Drahts so gering, dass man wohl selbst bei den schlechter leitenden Metallen annehmen kann, dass ein normaler Querschnitt des Drahts überall dieselbe Temperatur hatte;

wenigstens habe ich beobachtet, dass wenn die Thermosäule mit der unteren Seite des Drahts in Berührung war, und ich den Finger auf die obere Seite legte, die Multiplicatornadel schon nach ein Paar Secunden abgelenkt wurde. Es bleibt also nur übrig anzunehmen, dass die Wärmeleitungsfähigkeit der untersuchten Metalle nicht von der Temperatur unabhängig sind, wie bei der Herleitung der Formel (A) vorausgesetzt ist, sondern dass die von der Temperatur abhängigen Variationen der Grössen p und q , selbst bei so kleinen Temperaturüberschüssen wie in den letzten Versuchsreihen, noch von erheblichem Einfluss sind.

Wenn wir aber p und q als Functionen von i betrachten, so lässt sich leider die Differentialgleichung, welche das Verhältnis zwischen i und x ausdrückt, nicht mehr unter endlicher Form integriren; nur in dem Fall, dass die Temperaturüberschüsse klein sind, hat Poisson gezeigt, wie man annähernd die Gleichung für die constante Wärmevertheilung in der Stange finden kann ¹⁾.

Nimmt man an, dass die Werthe von k und p nach Potenzen von i entwickelt worden sind, lässt aber die Glieder die das Quadrat und höhere Potenzen von i enthalten, aufser Betracht, so kann man setzen statt k und p :

$$k+nki \text{ und } p+\gamma pi;$$

man bekommt dann die Gleichung für die constante Wärmevertheilung in der Stange:

$$i = \left[1 - \frac{\Theta}{3}(\gamma - 2n) \right] \Theta \cdot 10^{-\frac{g^2 x}{m}} + \frac{\Theta^2}{3}(\gamma - 2n) 10^{-\frac{2g^2 x}{m}} \dots \quad (C)$$

wo Θ den Temperaturüberschuss der Stange für die Abscisse $x=0$, m den Modulus der natürlichen Logarithmen bedeutet, und wie oben

$$g^2 = \frac{\epsilon p}{\omega k}.$$

1) *Théorie mathématique de la chaleur*, §. 125, p. 254.

Berechnet man nach dieser Formel meine oben angeführten Versuche mit dem Bleidrahte, so findet man im Allgemeinen eine sehr gute Uebereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Temperaturen, da der Unterschied beider nie die Gränze der möglichen Beobachtungsfehler überschreitet. — Mittelst der Methode der kleinsten Quadrate findet man aus der ersten Versuchsreihe die wahrscheinlichsten Werthe der Constanten g , Θ und $(\gamma - 2n)$:

$$\frac{g}{m} = 0,112063$$

$$\gamma - 2n = 0,028437$$

$$\Theta = 60,8207.$$

x	i	Δ
beobacht.	berechn.	
0	60,89	+0,07
3	18,97	-0,36
4	13,42	-0,21
5	9,92	+0,18
6	6,83	-0,23
7	5,45	+0,27
8	4,37	+0,54
10	2,57	+0,42

Auf dieselbe Weise findet man aus der zweiten Versuchsreihe die wahrscheinlichsten Werthe:

$$\frac{g}{m} = 0,110905$$

$$\gamma - 2n = 0,030282$$

$$\Theta = 59,6104.$$

x	i	Δ
beobacht.	berechn.	
0	59,14	-0,47
3	19,27	+0,48
4	13,18	-0,02
5	9,48	+0,07
6	6,77	-0,04
7	5,43	+0,55
8	4,78	+1,10
10	2,90	+0,84

Die dritte Versuchsreihe giebt:

$$\frac{g}{m} = 0,10357$$

$$\gamma - 2n = 0,04388$$

$$\Theta = 49,28576$$

x	beobacht.	berechn.	Δ
0	49,30	49,29	+0,01
3	15,54	15,22	+0,32
4	10,40	10,57	-0,17
5	6,89	7,45	-0,56
6	5,70	5,32	+0,38
7	4,07	3,85	+0,22
8	3,12	2,82	+0,30
10	1,97	1,57	+0,40

Die dritte dieser Versuchsreihen wurde erst 14 Tage nach der ersten angestellt, und die Bleistange hatte sich inzwischen mit einer starken Oxydschicht überzogen; dies mag vielleicht der Grund seyn, daß die Werthe von g etwas kleiner, die Werthe von $\gamma - 2n$ dagegen grösser geworden sind, als im ersten Versuche. Man sieht jedoch, daß der Mittelwerth von $\frac{g}{m}$ nach der Formel (C), nämlich 0,1088, nur wenig verschieden ist von dem nach der einfachen geometrischen Progression der Temperaturüberschüsse aus den kleinsten beobachteten Temperaturen abgeleiteten Mittelwerth von $\frac{g}{m} = 0,1036$.

Obschon der höchste in diesen drei Versuchsreihen beobachtete Temperaturüberschuss noch zu klein ist, als daß man hoffen könnte daraus die Temperatur der Wärmequelle einigermaßen genau zu berechnen, besonders weil die Abscisse des Punktes, wo die Stange noch die Temperatur des siedenden Wassers hat, bei der Einrichtung meines Apparats schwer zu bestimmen ist, und man auch den Einfluß der Doppelschirme, durch welche die Stange geht, auf deren Abkühlung in der Nähe der Wärmequelle nicht kennt, so wird doch die Vergleichung die

ser berechneten Temperatur mit dem beobachteten Unterschied zwischen der Temperatur des siedenden Wassers und der umgebenden Luft ein Mittel geben, zu sehen, ob die der Formel (C) zu Grunde gelegte Variation der Größen k und ρ auch für höhere Temperaturen eine hinreichende Annäherung gewähre. Die Abscisse des äußersten Endes des Korkes, durch welchen die Stange in das Kochgefäß ging, war in allen drei Versuchsreihen gleich $-5,2$; man findet also für den Temperaturüberschuss dieses Punktes nach I. $i=611,78$, oder weil 1° C. gleichwerthig ist mit 7,537 Multiplicator-Einheiten, so ist dieser Ueberschuss in Thermometergraden gleich:

$$\frac{611,78}{7,537} = 81,17 \text{ C.}$$

Die mittlere Lufttemperatur in dieser Versuchsreihe war $18^\circ,97$, also der wirkliche Ueberschuss $100^\circ - 18^\circ,97 = 81^\circ,03$, was von dem berechneten nur um $0^\circ,14$ verschieden ist.

Eben so findet man aus der zweiten Versuchsreihe für $x=-5,2$, $i=600,22$:

$$\frac{600,22}{7,537} = 79,64 \text{ C.},$$

während der beobachtete Ueberschuss gleich $80^\circ,18$ war; der Unterschied beider ist also auch hier sehr gering, nämlich nur $0^\circ,54$.

Mit dem, aus der dritten Versuchsreihe gefundenen Werthe der Constanten berechnet, wird dieser Ueberschuss freilich viel zu klein gefunden, aber in dieser Reihe ist offenbar in der Nähe der Wärmequelle eine Störung der Temperatur eingetreten, die den beobachteten Werth von Θ erniedrigt hat, ohne auf das Gesetz der Wärmevertheilung in dem Theil der Stange, wo die Beobachtungen geschahen, einen erheblichen Einfluss gehabt zu haben. In der ersten und zweiten Reihe hat nämlich ein Unterschied in der Lufttemperatur von $0^\circ,85$ den Werth von Θ um $60,82 - 59,61 = 1,21$ verändert;

der Unterschied der Lufttemperatur in der zweiten und dritten Reihe gleich $2^{\circ},98$ würde nach demselben Verhältniss den Werth von Θ in III. um 4,24 erniedrigt haben. Also müfste man etwa 55,5 statt 49,3 beobachtet haben, wenn keine Störung stattgefunden hätte. Dieser Werth von Θ giebt aber mit den oben gefundenen Werthen von $\frac{\delta}{m}$ und $\gamma - 2n$ für die Abscisse $x = - 5,2$ $i = 574,18$ oder $76^{\circ},18$ C., was nur um einen Grad von dem beobachteten Temperaturüberschus $77^{\circ},2$ verschieden ist. Bis zu Temperaturdifferenzen von etwa 80° C. scheint also die Formel (C) hinreichende Annäherung zu gewähren.

Versuche mit der Stahlstange.

Der angewandte Stahldraht hatte einen Durchmesser gleich 5,98 Millim., und eine Länge von 1,23 Meter. Die Versuche mit diesem Drahte führen zu demselben Resultate wie die früheren mit Zinn und Blei, nämlich dass die Abnahme der Temperaturüberschüsse, wenn sie klein sind, genau dem Gesetz der geometrischen Reihe folgen, aber für grössere Ueberschüsse, als hier etwa 17 bis 18 Einheiten, oder 2° bis 3° C., schon von diesem einfachen Gesetz bedeutend abweichen.

I.

x	Ablenkung.	beobacht.	berechn.	A
1	$2^{\circ},0$	2,0	2,01	-0,01
2	3,0	3,0	3,03	-0,03
3	4,6	4,6	4,56	+0,04
4	6,9	6,99	6,88	+0,11
5	9,7	10,24	10,38	-0,14

$$\log i = 1,016316 - 0,17859 x.$$

Bei diesen Zahlen ist z. B. $i = 14^{\circ} 14$ die wahrscheinlichste Temperatur, die bei $x = 0$ beobachtet wurde.

Mittlere Lufttemperatur $14^{\circ} 14$.

x	Ablenkung.	i		berechn.
		beobacht.	berechn.	
0	39,50	65,00	53,94	+11,16
1	30,90	40,89	36,26	+4,63
2	21,47	25,46	24,37	+1,09
3	15,27	17,15	16,38	+0,77
4	9,83	10,40	11,01	-0,59
5	7,23	7,23	7,40	-0,17
6	5,15	5,15	4,97	+0,18

$$\log i = 1,73192 - 0,17252 x.$$

Die Constanten dieser Formel sind aus den vier letzten Beobachtungen abgeleitet; man sieht, dass schon bei einem Temperaturüberschuss von 17 Einheiten, die berechneten Werthe immer kleiner sind als die beobachteten, und dass der Unterschied zwischen beiden regelmässig zunimmt.

Berechnet man nun dieselbe Beobachtungsreihe nach der Formel (C), so verschwinden diese Unterschiede, oder sie fallen innerhalb der Gränze der Beobachtungsfehler.

Man findet die wahrscheinlichsten Werthe von $\frac{g}{m} = 0,172744$, $\gamma - 2n = 0,010084$, $\Theta = 65,08037$ und damit:

$$i = 50,8432 \cdot 10^{-m} + 14,2373 \cdot 10^{-m}$$

x	i	A
	beobacht.	berechn.
0	65,00	-0,08
1	40,89	+0,31
2	25,46	-0,39
3	17,15	+0,42
4	10,40	-0,55
5	7,23	+0,00
6	5,15	+0,35

Man sieht auch hier, wie bei den Versuchen mit dem Bleidraht, dass der nach Formel (C) berechnete Werth

von g identisch wird mit dem aus dem kleinsten Temperaturüberschusse nach der einfachen geometrischen Progression abgeleiteten.

Die Erwärmung des Drahts in dieser und der vorigen Versuchsreihe geschah durch eine Argand'sche Oellampe; da die Abscisse des erwärmten Endes nicht ausgezeichnet worden war, habe ich, um zu sehen, ob die Annäherung der Formel auch für Stahl bis zur Temperatur des siedenden Wassers gingen, noch ein Paar andere Versuchsreihen mit demselben Stahldrahte ausgeführt, wo die Erwärmung des Endes, wie bei allen anderen Versuchen, mittelst siedenden Wassers geschah.

III.

Mittlere Lufttemperatur $18^{\circ}27$.

x	Ableitung.	i beobacht.	i berechn.	A
0	34°,68	50,14	50,14	+0,00
2	17°,48	20,02	20,17	-0,15
4	8°,23	8,48	8,39	+0,09
6	3°,44	3,44	3,54	-0,10

Die Beobachtungen geben:

$$\frac{g}{m} = 0,18487$$

$$\gamma - 2\pi = 0,005987$$

$$\Theta = 50,13514$$

Wie früher betrachtete ich das äußere Ende des Körpers als den Punkt, wo der Stahldraht noch die Temperatur der Wärmequelle hatte; die Abscisse dieses Punktes war $= -4,65$, also der entsprechende Werth von $i = 589,41$ oder in Thermometergraden:

$$\frac{589,41}{7,537} = 78^{\circ}20$$

Der wirkliche Temperaturüberschuss der Wärmequelle ist aber $100^{\circ} - 18^{\circ}27 = 81^{\circ}73$ oder $3^{\circ}53$ größer als der berechnete:

IV.

Mittlere Lufttemperatur $20^{\circ}87$.

x	Ablenkung.	i	A
	beobacht.	berechn.	
0	35°,52	52,46	0,00
2	18,24	21,01	-0,11
4	8,48	8,78	0,00
6	3,13	3,13	-0,57

Setzt man, wie in der vorigen Versuchsreihe gefunden ist:

$\frac{g}{m} = 0,185$,
so findet man aus der ersten und dritten Beobachtung:

$$\begin{aligned}\gamma - 2n &= 0,00561 \\ \theta &= 52,46.\end{aligned}$$

Diese Werthe der Constanten geben für $x = -4,65$:

$$i = 613,36 = 81^{\circ},39 \text{ C.}$$

statt $79^{\circ},13$. — Der beobachtete Temperaturüberschuss der Wärmequelle ist also hier $2^{\circ},26$ kleiner als der berechnete.

Mittlere Lufttemperatur $16^{\circ},3$,

x	Ablenkung.	i	A
	beobacht.	berechn.	
0	35°,75	53,10	0,00
2	18,66	21,56	+0,23
4	8,55	8,86	0,00

Aus der ersten und dritten Beobachtung findet man, wenn wieder $\frac{g}{m} = 0,185$ gesetzt wird:

$$\begin{aligned}\gamma - 2n &= 0,00574 \\ \theta &= 53,10.\end{aligned}$$

Für $x = -4,65$ ist damit:

$$i = 629,10 = 83^{\circ},47 \text{ C.},$$

also nur $0^{\circ},23$ verschieden von dem wirklich beobachteten Temperaturüberschuss. Da der Unterschied zwischen den beobachteten und berechneten Werthen dieses Ueberschusses in dem einen Falle positiv, in dem anderen negativ, und endlich beinahe Null ist, so führt

er offenbar aus zufällig bewirkter Erwärmung oder Erkältung des Drahtes her, die den Werth von Θ unsicher macht, und es ist daher wohl erlaubt anzunehmen, dass die Formel C noch bis zur Temperatur des siedenden Wassers die constante Wärmevertheilung in dem Drahte auch für Stahl hinreichend genau ausdrückt.

R e s u l t a t e.

Die Folgerungen, die sich aus den vorliegenden Versuchen ergeben, sind also hauptsächlich nachstehende:

1) Das Biot'sche Gesetz, — dass in einer sehr dünnen und langen Metallstange, deren eines Ende auf einer unveränderlichen Temperatur, höher als die der umgebenden Luft, gehalten wird, nach eingetretenem Gleichgewicht der Temperatur, der Ueberschuss der Temperatur eines Punktes der Stange über die constante Temperatur der Luft, in einer geometrischen Progression abnimmt, wenn der Abstand des Punktes von dem erwärmtenden Ende um gleiche Differenzen wächst, — wird im Allgemeinen durch meine Versuche nicht bestätigt, und ist für die meisten Metalle nur für sehr kleine Temperaturüberschüsse wahr. Unter den von mir untersuchten Metallen ist Kupfer das einzige, wo das Gesetz sich bei höheren, wenigstens bis 30° gehenden Temperaturüberschüssen bestätigt hat; bei Zinn wird es schon fehlerhaft, wenn der Ueberschuss etwa 4° C., bei Stahl, wenn er 2° bis 3° C. beträgt, und endlich bei Blei ist das Gesetz schon bei 1° C. Temperaturunterschied mangelhaft.

2) Die Ursache dieser Abweichung der Beobachtungen von dem mathematischen Gesetze liegt darin, dass bei Herleitung dieses letzteren die äussere und innere Leistungsfähigkeit der Körper als unabhängig von der Temperatur betrachtet sind. Für den Fall, dass man sie als Functionen von der Temperatur annimmt, kann man eine angenäherte Formel für die Wärmevertheilung in der

Stange finden, die mit der von mir beobachteten sehr gut übereinstimmt.

3) Die von früheren Physikern nach dem Biot'schen Gesetze abgeleiteten Werthe für die Wärmeleitungsfähigkeit fester Körper sind folglich unrichtig, und können jedenfalls nur als eine grobe Annäherung gelten.

4) Der constante Coëfficient der Wärmeleitungsfähigkeit für einen Temperaturüberschuss gleich Null, lässt sich also auf diese Weise nur bestimmen, entweder nach dem Biot'schen Gesetze, indem man die Wärmevertheilung in der Stange für sehr kleine Temperaturüberschüsse beobachtet, oder richtiger und genauer, wenn man den Werth desselben, wie bei obigen Versuchen, aus der Poisson'schen Formel ableitet.

5) Da der Unterschied zwischen den berechneten und beobachteten Temperaturen in allen obigen Versuchsreihen nur ein einziges Mal 0,6 Multiplikator-Einheiten überschritten hat, und der mittlere Fehler höchstens 0,3 oder $0^{\circ},04$ C. beträgt, so scheinen mir die vorliegenden Beobachtungen einen zureichenden Beweis für die Brauchbarkeit und Genauigkeit der angewandten Beobachtungsmethode zu liefern, und ich hoffe daher, dass die Thermosäule in den Händen geschickterer Physiker ein schätzbares Instrument werden könne, um sehr kleine Temperaturdifferenzen fester Körper zu messen, und besonders um die Temperaturvertheilung an der Oberfläche desselben in Fällen zu bestimmen, wo dies durch gewöhnliche Thermometer sonst beinahe ganz unausführbar gewesen wäre.

II. Ueber die Temperaturveränderungen beim Austausche von Basen; von Thomas Andrews.

Professor der Chemie an der Royal Institution zu Belfast.

(Mitgetheilt vom Hrn. Verfasser aus den *Phil. Transact.*, f. 1844, pt. I., p. 21.)

In einer der K. Irischen Academie vor beinahe drei Jahren gemachten Mittheilung ¹⁾ beschrieb ich eine Reihe von Versuchen über die bei der Wechselwirkung von Säuren und Basen entwickelte Wärme, aus welchen ich die allgemeine Folgerung zog, dass, bei Entfernung des Einflusses aller fremdartigen Umstände, die Wärme nicht von dem sauren Bestandtheil einer Verbindung, sondern von dem basischen bedingt werde. Nahe um dieselbe Zeit veröffentlichte Hr. Hef's eine wichtige Abhandlung über die Thermochemie, in welcher er zu einem gegentheiligen Ergebnis gelangte, das er indels, da es aus einer sehr beschränkten Zahl von Versuchen abgeleitet war, nur als ein wahrscheinlich allgemeines hinstellte, dessen Richtigkeit erst durch fernere Untersuchungen ermittelt werden könnte. Der von Hrn. Hef's aufgestellte Satz ist: dass verschiedene Basen bei Verbindung mit derselben Säure eine gleiche Wärmemenge entwickeln ²⁾.

Beim gegenwärtigen Zustand unserer chemischen Kenntnisse können wir nicht wagen, dies Problem durch directe Versuche mit wasserfreien Säuren und Basen zu lösen, selbst wenn wir die nicht mehr allgemein von den Chemikern zugelassene Hypothese annehmen, dass die näheren Bestandtheile neutraler Salze die gewöhnlichen Säuren und Basen seyen. Versuche mit concentrirten Säuren sind nicht geeignet einfache Resultate zu liefern,

1) S. Annalen, Bd. 59, S. 428, und Bd. 54, S. 208.

2) Poggendorff's Annalen, Bd. 52, S. 107.

da die bloße Verdünnung mit Wasser bei einigen Säuren eine starke Wärmeentwicklung bewirkt, bei andern dagegen keine oder eine sehr geringe. Aus diesem Grunde ist bei Neutralisation einer alkalischen Lösung durch Salpetersäure die entwickelte Wärmemenge, je nach dem Concentrationsgrade der Säure, sehr verschieden, während dieser bei Anwendung von Weinsäure wenig oder keinen Einfluß hat. Bei fernerer Vergleichung finden wir, daß während zwischen den Temperaturen, die man mit verschiedenen Säuren in concentrirtem Zustande erhält, keine einfache Beziehung da ist, sich eine sehr starke Annäherung zur Gleichheit in der Wärmeentwicklung zeigt, wenn eine selbe Base durch irgend eine verdünnte Säure gesättigt wird.

Bei manchen scheinbar einfachen Reactionen ist es schwierig, alle stattfindenden Verbindungen und Zersetzung mit Sicherheit zu ermitteln, und deshalb hält es auch schwer unsere thermischen Resultate demgemäß auszulegen. Selbst die bei Verbindung von wasserfreier Säure und Basis entstehende Wärme herzuleiten aus der, welche bei Vermischung von Lösungen derselben entwickelt wird, ist eine Aufgabe von großer Schwierigkeit, indem sie die vorherige Bestimmung vieler Data erfordert, welche sich nur in wenigen Fällen alle durch's Experiment entdecken lassen. Vor der Vermischung sind die Flüssigkeiten in der That Lösungen von Säure und Alkali im Hydratzustande, und da bei Bildung dieser Hydrate und im Allgemeinen auch bei deren nachheriger Lösung große Wärmemengen entwickelt werden, so findet eine gleiche Wärmeverschluckung statt, wenn diese Verbindungen zerstört werden. Dasselbe erfolgt überdies bei Lösung der entstandenen Verbindung. Nachdem alle diese Berichtigungen gemacht worden sind, ist es zweifelhaft, ob nicht das Endresultat eine theoretische oder imaginäre Zahl sey.

Nehmen wir die jetzt herrschende Ansicht an, daß die

die Säurehydrate wirklich Verbindungen von reinen Säuren mit Wasser als Base seyen, so entspringt die Wärme, die bei Neutralisation einer verdünnten Säure mit einer Base entsteht, dadurch, dass die letztere ein Aequivalent basisches Wasser austreibt ¹), und das zuvor erwähnte allgemeine Resultat kann so ausgedrückt werden: »Wenn eine und dieselbe Base Wasser aus seiner Verbindung mit irgend einer Säure austreibt, so ist die entwickelte Wärme nahezu dieselbe.« Und setzen wir für das basische Wasser irgend eine Basis, so nimmt das Gesetz die folgende sehr allgemeine Form an:

Wenn eine Base eine andere aus irgend einer ihrer neutralen Verbindungen austreibt, so ist die entwickelte oder verschluckte Wärme immer gleich, was für eine Säure es auch sey, wenn nur die Basen dieselben sind.

Die folgenden Versuche wurden in der Absicht unternommen, die Richtigkeit dieses Satzes zu erweisen. Als Basis zur Austreibung der anderen wurde Kalihydrat angewandt, und zwar immer im Zustand einer verdünnten Lösung. Der Gehalt dieser Lösung wurde durch Neutralisation einer bestimmten Menge derselben mittelst Schwefelsäure von bekannter Stärke ermittelt. Die erforderliche Menge wurde gewogen in einem langen cylindrischen Gefäß von dünnem Messing, das auswendig mit Kopalfirniß überzogen war. Dieser letztere schützte es wirksam gegen die Einwirkung aller Metalllösungen. Die aequivalente Lösung des zu zersetzenen Salzes befand sich in einer dünnen Glasflasche, die innerhalb einer gröfseren von einem vorspringenden Rand getragen ward. Das Ganze war so eingerichtet, dass wenn das Messinggefäß mit seinem Inhalt vorsichtig in die Salzlösung hinabgelassen ward, es schwimmen blieb und dabei zugleich nahezu durch die ganze Tiefe der Flüssigkeit reichte. Das Gewicht der beiden Flüssigkeiten zusammen betrug 1000

1) *Transact. of the Royal Irish Acad.*, Vol. XIX, p. 247. (Annalen, Bd. 54, S. 208.)

Gran, von welchen die Salzlösung etwa 700 Gran ausmachte. Um die beiden Flüssigkeiten auf dieselbe Temperatur zu bringen, wurde dem inneren Gefäße eine rasche Umdrehungsbewegung gegeben, indem man darin mit einem leichten Glasstab herumrührte. In dem äußeren Gefäße wurde ein sehr empfindliches Thermometer mit langem cylindrischen Behälter aufgehängt. Sobald zwischen beide Flüssigkeiten ein vollkommenes Temperaturgleichgewicht eingetreten war, wurde der Stand des Thermometers sorgfältig aufgezeichnet. Das Messinggefäß wurde dann am Rande mit einer Zange gefasst und sein Inhalt schnell zu der Salzlösung gegossen. Das Gemisch wurde rasch umgerührt und der nunmehrige Stand des Thermometers aufgezeichnet. Nachdem die Vermischung stattgehabt, wurde das Messinggefäß wieder in die Flüssigkeit gebracht.

Die entwickelte Wärme stieg, mit Ausnahme weniger Fälle, nicht über 3° F.; und ich hatte es so eingerichtet, daß die Endtemperatur der Flüssigkeit, je nach dem Gesamtbetrag der Wärme, $0^{\circ},3$ bis 1° F. höher war als die der umgebenden Luft. Wenn eine Senkung der Temperatur stattfand wurden die Ajustirungen daran abgeändert.

Dieser Verfahrensweise stellen sich freilich mehrere Einwürfe entgegen; allein zahlreiche Vorversuche haben mich überzeugt, daß sie, wenn die Temperaturveränderungen nicht bedeutend sind, sehr genaue Resultate giebt. Die wichtige Bedingung, die beiden Flüssigkeiten in kurzer Zeit auf genau dieselbe Temperatur zu bringen, läßt sich vollkommen erfüllen. Die hauptsächlichste Fehlerquelle liegt in dem Erwärmen oder Erkälten der alkalischen Flüssigkeit während sie in das äußere Gefäß gebracht wird; wenn der Unterschied zwischen der anfänglichen Temperatur der Flüssigkeit und der der Luft bedeutender gewesen wäre, würde dies ein ernstlicher Einwurf gegen das Verfahren seyn; allein dieser

Unterschied überstieg selten 2° F. Da von der alkali-schen Flüssigkeit einige Tropfen im inneren Gefäse haften blieben, so wurden 3 Gran von ihr in Ueberschuss genommen, was, wie sich fand, genau den Verlust er-setzte. Eine ähnliche Portion blieb von der Salzlösung an der Außenfläche des Messinggefäßes hängen, allein da Flüssigkeit und Salz zusammen fortgenommen wurden, so stieg der daraus entspringende Fehler in keinem Fall auf mehr als einen Bruch von einem Hundertelgrad. Dafs die Aetzkalilauge während der wenigen Minuten, die das Abgleichen der Temperaturen erforderte, der Luft ausgesetzt war, führte zu keinem merklichen Fehler.

Die Concentration der Lösung war eine solche, dafs, wenn ein Sulfat angewandt ward, die gesammte Flüssigkeit nach der Vermischung 1 Procent wasserfreier Schwefelsäure enthielt. Die von irgend einem Salz erforderliche Menge wurde daher erhalten, wenn man sein Atomgewicht durch das der Schwefelsäure dividierte. Die alkali-sche Flüssigkeit enthielt 0,01 bis 0,02 Kali mehr als zur Zersetzung des Salzes erforderlich war.

Der theoretische Wasser-Werth des Behälters vom angewandten Thermometer betrug 6 Gran; der vom Glasgefäß und Glasstab (da die spec. Wärme des Glases 0,140 ist) 68 Gran, also der gesammte Wasserwerth des Gefäßes 74 Gran. Das Messinggefäß ist hierin natür-lich nicht mitbegriffen, da es nach Abgleichung der Tem-peraturen ganz entfernt wird, der entsprechende Werth des Gefäßes, in der erhaltenen Flüssigkeit ausgedrückt, ist 76 Gran. Die gefundenen Temperaturen sind daher zur Berichtigung wegen der Gefäse mit 1,076 multiplicirt.

Endlich ist noch eine Berichtigung erforderlich we-gen der specifischen Wärme der erhaltenen Lösungen und Niederschläge. Allein da die genaue Bestimmung der specifischen Wärme einer Substanz grosse Sorgfalt und viel Zeit erfordert, so habe ich nicht versucht, von dem Producte jeder Operation die specifische Wärme

besonders zu bestimmen. Ich bestimmte jedoch sehr sorgfältig die spec. Wärme der vier hauptsächlichsten von den sich bildenden Lösungen, und schätzte, nach den Versuchen des Hrn. Regnault, die specifischen Wärmen der gefällten Oxyde (diese im wasserfreien Zustande gewägt). Die untersuchten Flüssigkeiten waren Lösungen (von normaler Concentration) vom schwefelsauren, salpetersauren und essigsauren Kali, und von Chlorkalium; die spec. Wärmen fanden sich respective gleich 0,973; 0,975; 0,971 und 0,971¹⁾).

Die Resultate der Versuche habe ich in besonderen Tafeln zusammengestellt. Die erste Spalte einer jeden Tafel enthält den Namen des zersetzen Salzes, die zweite dessen Gewicht; die dritte die Temperaturveränderung, wie sie beobachtet worden; die vierte dieselbe berichtigt wegen des Gefäßes, oder bezogen auf 1000 Theile der entstandenen Mischung; die fünfte endlich dieselbe bezogen auf 1000 Theile Wasser.

Kalisalze.

Salz.	Gewicht.	Temperaturveränderung beobachtet.	bezogen auf die Flüssigk.	Wasser
$\text{CaO} \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \dots \dots \dots$	20,6	-0,34	-0,37	-0,36
$\text{CaO} \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \dots \dots \dots$	20,6	-0,32	-0,35	-0,34
$\text{CaO} \cdot \text{S}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \dots \dots \dots$	32,7	-0,35	-0,38	-0,37
$\text{CaO} \cdot \text{S}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \dots \dots \dots$	32,7	-0,31	-0,34	-0,33
$\text{CaCl}_2 \dots \dots \dots \dots \dots$	13,9	-0,34	-0,37	-0,36
$\text{CaCl}_2 \dots \dots \dots \dots \dots$	13,9	-0,36	-0,39	-0,38
$\text{CaO} \cdot \text{A} \cdot \text{Aq} \dots \dots \dots \dots$	22,2	-0,35	-0,38	-0,37
$\text{CaO} \cdot \text{A} \cdot \text{Aq} \dots \dots \dots \dots$	22,2	-0,35	-0,38	-0,37

Der salpetersaure Kalk war sorgfältig im Sandbade getrocknet; bei dem einen Versuch war die Lösung neutral, bei dem andern schwach alkalisch. Das Chlornatrium war in dunkler Rothgluth getrocknet, aber nicht geschmolzen. Seine Lösung war deutlich alkalisch, da dasselbe bei dem schwächsten Glühen eine geringe Zer-

1) Siehe den Zusatz am Schluss.

setzung erleidet. Von dem essigsauren Salz lieferten 22,64 Gran, in einer warmen Atmosphäre getrocknet, 12,70 Gran kohlensauren Kalk, aus welchem die erforderliche Menge, wie sie in der Tafel angegeben, berechnet ward.

Das negative Zeichen sagt, dass wenn Kali die Base dieser Salze austreibt, eine Temperaturerniedrigung stattfindet. Die Uebereinstimmung dieser Resultate innerhalb der Beobachtungsfehler ist vollkommen.

Talkerdesalze.

Die Talkerdesalze werden in der Kälte sehr unvollständig durch Aetzkali zersetzt, und deshalb ist die vom Thermometer angezeigte Temperaturveränderung nur ein Theil von der, welche der Austausch der Talkerde gegen Kali erzeugt. Es trat indes bei diesen Salzen, wie bei den vorhergehenden, eine Temperaturerniedrigung ein, die bei den Versuchen mit dem Sulfat und Chlorid und einem Aequivalent Kali zwischen 0°,10 und 0°,15 F. lag. Mit gröfserer Menge von Kali trat eine stärkere Temperaturerniedrigung ein, allein dennoch schien der Austausch nur unvollständig zu seyn.

Baryt- und Strontiansalze.

Bei zahlreichen Versuchen mit den Nitraten von Baryt und Strontian, oder den Chloriden von Barium und Strontium, trat keine Temperaturveränderung ein. Die Lösungen waren so verdünnt genommen, dass in der Mischung eine blofse Wolke erschien, hauptsächlich aus einer Spur von Carbonat bestehend. Freilich haben wir keinen positiven Beweis von eingetretener Zersetzung, so lange nicht concentrirtere Lösungen angewandt werden und ein Niederschlag entsteht, allein die verhältnissmässige Unlöslichkeit dieser Basen macht es sehr wahrscheinlich, dass in allen Fällen Austausche stattfinden.

Natronsalze.

Salze.	Gewicht.	Temperaturveränderung, beobacht.
NaO.N ₂ O ₅	21,4	+0°,14
NaO.N ₂ O ₅	21,4	+0°,13
NaO.SO ₃ .10H ₂ O	40,3	+0°,06
NaO.SO ₃ .10H ₂ O . . .	40,3	+0°,07
NaCl ₂	14,6	+0°,04
NaCl ₂	14,6	+0°,05
NaO.CO ₂ .10H ₂ O . . .	35,8	+0°,07
NaO.CO ₂ .10H ₂ O . . .	35,8	+0°,05

Ammoniaksalze.

Salze.	Gewicht.	Temperaturveränderungen beobachtet. bezogen auf d. Flüssigk. VVasser		
		+0°,70	+0°,75	+0°,73
AdH ₂ O.SO ₃ .H ₂ O . . .	18,74	+0°,70	+0°,75	+0°,73
AdH ₂ O.N ₂ O ₅	19,98	+0°,69	+0°,74	+0°,72
AdH ₂ .Cl ₂	13,33	+0°,70	+0°,75	+0°,73
AdH ₂ O.C ₂ O ₃ .H ₂ O . . .	17,72	+0°,70	+0°,75	+0°,73
AdH ₂ O.C ₄ H ₂ O ₅ .H ₂ C . .	25,24	+0°,69	+0°,74	+0°,72

Mit einem anderen Thermometer gaben diese Versuche, nachdem alle Berichtigungen gemacht, folgende Resultate: schwefelsaures Salz 0°,76; salpetersaures 0°,77; salzsaures 0°,76; kleesaures 0°,75 und weinsaures 0°,76 F. Diese Zahlen, obwohl im Mittel um 0°,03 F. höher als die obigen, stimmen vollkommen unter sich. Bevor wir die thermischen Relationen dieser Salze untersuchen, müssen wir uns versichern, dass ihre Lösungen, da der geringste Säureüberschuss die Resultate gänzlich verändern würde, neutral sind.

Ich versuchte eine Lösung von cyanwasserstoffsaurem Ammoniak zu bereiten, indem ich Lösungen von Cyanwasserstoffsäure und Ammoniak zu gleichen Aequivalenten mit einander vermischt. Bei Zersetzung dieser Flüssigkeit durch Kali trat eine Temperaturerhöhung ein, in verschiedenen Versuchen von 0°,87 bis 0°,90, was sich den obigen Resultaten nähert. Die Anomalien, welche die Cyanwasserstoffsäure bei ihrer Verbindung

mit Alkalien darbietet, verleihen dieser Thatsache einige Wichtigkeit.

Das sogenannte neutrale phosphorsaure Ammoniak ist, wie das entsprechende arsensaure, ein Salz von anomaler Zusammensetzung, welches in seinen thermischen Eigenschaften aus theoretischen Gründen von den übrigen Ammoniaksalzen abweichen muss. Wenn, in verdünnter Lösung, ein zweites Aequivalent Ammoniak zu einer Lösung eines gewöhnlichen neutralen Ammoniaksalzes hinzugefügt wird, tritt keine Temperaturveränderung ein; allein derselbe Zusatz zu dem neutralen phosphorsauren Salz bewirkt eine Temperaturerhöhung von $0^{\circ}18$. Das letztere Salz verliert indes während der Verdampfung einen Theil seines Ammoniaks mit solcher Leichtigkeit, ohne dabei seine alkalische Reaction einzubüßen, dass ich nicht gewiss bin, ob dies eine Eigenschaft des Salzes in seiner normalen Zusammensetzung sey, oder daraus entspringe, dass es vor der Lösung einen Theil seiner Basis verloren hat. Bei Zersetzung des nämlichen Salzes durch Kali waren die Resultate nicht gleichmäfsig; bei einem Versuch stieg die Erwärmung auf $0^{\circ}98$; bei einem andern, angestellt mit demselben Salz, nachdem es sehr kurze Zeit einer warmen trocknen Atmosphäre ausgesetzt gewesen, betrug die Erwärmung $1^{\circ}60$; und bei einem dritten, wobei die Lösung des letzteren zuvor mit Ammoniak gesättigt wurde, stieg das Thermometer auf $1^{\circ}0$. Nehmen wir an, die bei der Zersetzung durch Kali erzeugte Temperaturerhöhung sey $0^{\circ}99$, und ziehen wir $0^{\circ}18$ hievon ab, so haben wir für die Erwärmung beim Austausch von Ammoniak gegen Kali $0^{\circ}80$, was nahe das obige Resultat ist. Die thermischen Eigenschaften aller phosphorsauren und arsensauren Alkalien sind sehr verwickelt, und bedürfen einer weiteren Erforschung.

Mangansalze.

Salze.	Gewicht.	Temperaturveränderungen		
		beobachtet.	bezogen auf d. Flüssigk.	Wasser.
Mn O. S O ₃	18,9	+1°,00	+1°,08	+1°,04
Mn O. S O ₃	18,9	+1,00	+1,08	+1,04
Mn Cl ₂ . Aq	24,9	+1,00	+1,08	+1,04
Mn Cl ₂ . Aq	24,9	+1,01	+1,09	+1,05
Mn O. S. Aq	30,7	+1,11	+1,19	+1,15

Die Zusammensetzung des Chlorids und des bernsteinsauren Salzes wurde durch Verwandlung derselben in schwefelsaures Salz bestimmt. 17,05 Gran des ersten und 11,24 Gran des zweiten gaben respective 12,94 und 6,91 Gran von letzterem. Das bernsteinsaure Salz entwickelte, wie zu ersehen, etwas mehr Wärme als die übrigen Salze. Wahrscheinlich sind alle diese Zahlen zu hoch, wegen der Schnelligkeit, mit der die Niederschläge Sauerstoff absorbiren. Dieses bewirkt eine leichte, aber deutliche Wärmeentwicklung auf einige Minuten nach der Fällung.

Eisenoxydulsalze.

Salze.	Gewicht.	Temperaturveränderungen		
		beobachtet.	bezogen auf d. Flüssigk.	Wasser.
Fe O. S O ₃ . 7 H ₂ O . . .	34,5	+1°,52	+1°,64	+1°,58
Fe Cl ₂ . 4 H ₂ O	24,6	+1,57	+1,69	+1,63
Fe Cl ₂ . 4 H ₂ O	24,6	+1,53	+1,65	+1,59

Von diesen Resultaten gilt dasselbe, was von den vorherigen gesagt ist.

Zinksalze.

Salze.	Gewicht.	Temperaturveränderungen		
		beobachtet.	bezogen auf d. Flüssigk.	Wasser.
Zn O. S O ₃	20,6	+1°,73	+1°,86	+1°,70
Zn O. S O ₃	20,6	+1,76	+1,89	+1,82
Zn O. N ₂ O ₅ . Aq	29,56	+1,68	+1,81	+1,74
Zn O. N ₂ O ₅ . Aq	29,56	+1,65	+1,78	+1,71
Zn O. N ₂ O ₅ . Aq	29,56	+1,69	+1,82	+1,76
Zn Cl ₂	16,87	+1,65	+1,78	+1,71
Zn Cl ₂	16,87	+1,68	+1,81	+1,74
Zn Cl ₂	16,87	+1,67	+1,80	+1,73
Zn. Br ₂	27,57	+1,65	+1,78	+1,71
Zn. J ₂	39,54	+1,68	+1,81	+1,74

Das schwefelsaure Salz war durch vorsichtiges Glühen entwässert; das salpetersaure war eingedampft bis es beim Erkalten gestand; 20,17 Gran des wasserhaltigen Salzes hinterliessen nach dem Glühen 6,85 Oxyd. Das Chlorid war vorsichtig geschmolzen und in einem bedeckten Tiegel gewägt. Das Bromid und das Jodid wurden auf einem heißen Sandbade getrocknet, aber nicht geschmolzen, die drei letzten Verbindungen werden bei der zur Vertreibung aller Feuchtigkeit erforderlichen Hitze etwas zersetzt, daher muß die mit ihnen erhaltene Erwärmung etwas unter der Wahrheit bleiben. Alle obigen Zinksalze wurden durch ein genaues Aequivalent Kali zersetzt, und der dadurch entstandene Niederschlag erwies sich als Zinkoxydhydrat. Wenn aber essigsaures Zinkoxyd in ähnlicher Weise behandelt wird, fällt ein Unteralz (*Subsalt, basisches Salz*) nieder. Die darüber befindliche Flüssigkeit enthält noch Zinksalz, und läßt auf Zusatz von Kali einen feineren Niederschlag fallen. Bei Fällung eines Aequivalents dieses Salzes durch ein Aequivalent Kali stieg aus diesem Grunde das Thermometer nur $1^{\circ},31$ F. Als zur Erlangung einer vollständigeren Zersetzung ein doppeltes Aequivalent Kali angewandt wurde, war die entwickelte Wärme etwas geringer; allein es ist zweifelhaft, ob die zusätzliche Menge Kali wirklich einen vollständigeren Austausch bewirkte, da zugleich der Niederschlag größtentheils wieder gelöst ward. Es ist dies ein interessantes Beispiel einer scheinbaren Ausnahme von dem Gesetz der aequibasischen Wärme, als Folge einer entsprechenden Anomalie in der chemischen Reaction.

Quecksilbersalze.

Das einzige zu diesen Versuchen geeignete Quecksilbersalz ist das Chlorid. Die Hälfte vom gewöhnlichen Aequivalent desselben (17,1 Gran) und von der Kalilösung gaben in drei Versuchen $0^{\circ},90$; $0^{\circ},86$ und $0^{\circ},89$, was, nach allen Berichtigungen und nach Verdopplung

des Endresultates, liefert: 1,89; 1^o,81 und 1^o,87. Ich bin nicht im Stande gewesen dies Resultat durch Fällung des Oxyds aus einem anderen Salze zu bestätigen. Das Bromid ist zu wenig löslich in kaltem Wasser. Das Cyanid wird nicht vom Kali zersetzt, und demgemäß wird bei Vermischung ihrer Lösungen keine Wärme entwickelt. Dafs das Kali dieses Salz nicht zersetzt, geht ferner aus dem Umstand hervor, dafs bei Neutralisation desselben mit einer Säure derselbe Temperaturanwuchs eintritt, wie wenn das Kali im freien Zustand gewesen wäre. Schwefelsaures und salpetersaures Quecksilbersalz werden beide schon bei Verdünnung ihrer Lösung zersetzt. Zwar ist neuerlich behauptet worden, dafs man eine Lösung des neutralen Salzes erhalte, wenn man das Chlorid durch salpetersaures Silberoxyd falle; allein dies ist ein Irrthum, es tritt die gewöhnliche Zersetzung ein. In der That röthet die Lösung des vermeintlich neutralen Nitrats stark das Lackmuspapier, während das Chlorid es nur schwach thut. Bei ähnlichen Versuchen mit anderen Metallchloriden, die neutrale Nitrate zu bilden im Stande sind, zeigt sich keine wahrnehmbare Aenderung der Reaction. Diese Beobachtungen erklären vollständig die Anomalien, welche ich früher bei Wirkung verdünnter Säuren auf Quecksilberoxyd anführte.

Bleisalze.

Salze.	Gewicht.	Temperaturveränderungen		
		beobachtet.	bezogen auf d. Flüssigk.	Wasser.
Pb O. N ₂ O ₅	41,34	+2 ^o ,77	+2 ^o ,98	+2 ^o ,83
Pb O. N ₂ O ₅	41,34	+2 ,77	+2 ,98	+2 ,83
$\frac{1}{2}$ (Pb O. N ² O ₅)	20,67	+1 ,39	+1 ,49	+2 ,90
$\frac{1}{2}$ (Pb O. N ₂ O ₅)	20,67	+1 ,37	+1 ,47	+2 ,86
$\frac{1}{2}$ (Pb O. A. 3H ₂ O) . . .	23,64	+1 ,32	+1 ,42	+2 ,77
$\frac{1}{2}$ (Pb O. A. 3H ₂ O) . . .	23,64	+1 ,33	+1 ,43	+2 ,80

In den vier letzten Versuchen wurden die halben Quantitäten genommen, jedoch die Resultate sämmtlich

in der fünften Spalte auf die gewöhnlichen Mengen zurückgeführt. Nach Ablagerung des Niederschlags zeigte sich die darüberstehende Flüssigkeit stark alkalisch, und fähig Bleisalze zu fällen; auch enthielt sie eine kleine Menge Blei gelöst. Diese wohlbekannten Thatsachen zeigen, dass die obigen Zahlen nur einen Theil der beim Austausch von Bleioxyd gegen Kali entwickelten Wärme vorstellen. Ihre Uebereinstimmung zeigt indes, dass die Bleisalze, bei ähnlicher Behandlung mit ätzendem Kali, gleiche Wärmemengen liefern.

Kupfersalze.

Salze.	Gewicht.	Temperaturveränderungen		
		beobachtet.	bezogen auf d. Flüssigk.	Wasser.
Cu O. SO ₃	19,90	+2,86	+3,08	+2,97
Cu O. SO ₃	19,90	+2,86	+3,08	+2,97
Cu O. N ₂ O ₅ . Aq . . .	30,53	+2,86	+3,08	+2,97
Cu O. N ₂ O ₅ . Aq . . .	30,53	+2,86	+3,08	+2,97
Cu Cl ₂	16,72	+2,81	+3,02	+2,91
Cu Cl ₂	16,72	+2,84	+3,05	+2,94
Cu Cl ₂	16,72	+2,80	+3,01	+2,90
Cu O. A. H ₂ O	24,87	+3,08	+3,30	+3,18
Cu O. A. H ₂ O	24,87	+3,02	+3,25	+3,12
Cu O. A. H ₂ O	24,87	+3,06	+3,29	+3,16

Das Sulfat und Chlorid wurden im wasserfreien Zustand, das Nitrat ward als feuchte Krystalle genommen, und deren Zusammensetzung durch Glühen bestimmt; 8,73 Gran lieferten so 2,83 Gran Oxyd. Da das essigsaure Salz einen kleinen Wärmetüberschuss gab, so bemühte ich mich zu entdecken, ob dies einer Besonderheit in dem Niederschlag oder der Zusammensetzung des Salzes zugeschrieben werden könnte. Der beim ersten Versuch erhaltene Niederschlag wurde gesammelt; er wog 10,01 Gran oder 1 Proc. mehr als er theoretisch müfste, was, wenn man einen gleichen Ueberschuss an Aetzkali vorhanden annimmt, nur einen Fehler von 0°,03 verursachen konnte. Von den beim letzten Versuche angewand-

ten Krystallen wurden 9,40 Gran mit Salpetersäure digerirt und darauf geglüht; sie lieferten 3,74 Gran Oxyd, was genau das theoretische Resultat ist. Es scheint also, als liefere das essigsaure Kupferoxyd bei Zersetzung durch Kali $\frac{1}{15}$ Wärme mehr als die übrigen Kupfersalze.

Und noch leichter kann man goldene Krystalle mit ziemlich $\frac{1}{17}$ verdunstende Silbersalze, bezw. nur durch

Das salpetersaure ist das einzige von mir untersuchte Silbersalz. Ein volles Aequivalent, 42,48 Gran, durch Kali zersetzt, gab $3^{\circ},88$, oder bezogen auf die entstandene Flüssigkeit $4^{\circ},17$ und auf Wasser $3^{\circ},95$. Zwei ähnliche Versuche mit einem halben Aequivalent gaben nahe dieselben Resultate, d. h. nachdem alle Berichtigungen gemacht und das Endresultat verdoppelt worden, $3^{\circ},90$ und $3^{\circ},94$.

Eisenoxydsalze.

Da die bisher untersuchten Basen alle von der Form MO waren, so war es wichtig zu untersuchen, in wie weit der gefundene Satz für Basen von der Form M_2O_3 gültig sey. Die Eisenoxydsalze schienen für den Versuch am geeignetsten; allein es hält schwer, sie im neutralen Zustand zu bekommen. Die sicherste Methode dazu besteht darin, durch Lösungen von Oxydulsalzen einen Strom von Chlorgas bis zur Sättigung hineinzuleiten und dann den Ueberschuss des Chlors durch Erwärmung auszutreiben. Auf diese Weise kann man leicht aus einer Lösung von Chlorür eine vom Chlorid erhalten, und aus einer vom schwefelsauren Oxydul ein Gemenge von Chlorid und schwefelsaurem Oxyd. Da indes die erfolgenden Oxydverbindungen die Hälfte Kali mehr zu ihrer Zersetzung erfordern als die Oxydulverbindungen, aus welchen sie entstehen, so war es nöthig von letzteren nur zwei Drittel eines Aequivalents zu nehmen, um die gewöhnliche Kalimenge beizubehalten.

Demgemäß wurden 16,40 krystallisiertes Eisenchlorür

in Chlorid verwandelt und durch Kali zersetzt; in verschiedenen Versuchen gaben sie $3^{\circ},83$; $3^{\circ},75$ und $3^{\circ},74$, was, nach allen Berichtigungen, entspricht: $3^{\circ},97$; $3^{\circ},89$ und $3^{\circ},88$. Vom krystallirten schwefelsauren Oxydul gaben 23 Gran, eben so behandelt, $4^{\circ},09$; $4^{\circ},11$ und $4^{\circ},12$ entsprechend $4^{\circ},25$; $4^{\circ},27$ und $4^{\circ},28$. Diese Resultate, obwohl nicht identisch, kommen einander doch hinreichend nahe, besonders wenn man die Unsicherheit der ursprünglichen Zusammensetzung der krystallirten Salze und die Schwierigkeit, alles überschüssige Chlor ohne Zersetzung auszutreiben, in Betracht zieht. Ein anderer Umstand, der diese Resultate abzuändern strebt, dessen Einfluss aber schwierig zu ermitteln ist, besteht darin, dass der entstehende Niederschlag immer Kali enthält, und zwar durch so starke Verwandtschaft mit dem Eisenoxydhydrat verbunden, dass selbst heißes Wasser nur eine theilweise Abtrennung desselben bewirkt. Sehr wahrscheinlich findet dies bei verschiedenen Salzen in verschiedenem Maafse statt, und darin mag wohl eine Ursache der Verschiedenheit der thermischen Effecte liegen.

Beim Rückblick auf die vorhergehenden Resultate wird man beobachten, dass während der Umtausch von Kali gegen verschiedene Basen thermische Veränderungen hervorbringt, die von $-0^{\circ},34$ bis $+4^{\circ},28$ schwanken, die grösste Uebereinstimmung herrscht bei denen, die mit den Salzen von jeder Base für sich erhalten worden sind. Freilich zeigen sich in einzelnen Fällen geringe Unterschiede; allein diese sind, glaube ich, im Allgemeinen nicht grösser als sie bei chemischen Reaktionen vorkommen. Es ist daher zu einer vollkommenen Gleichförmigkeit der Resultate wesentlich, dass genaue Aequivalente von dem Salze und der Base angewandt werden, und ein vollständiger Austausch stattfinde. Diese Bedingungen sind aber selten erfüllt. Es ist jedoch wichtig zu bemerken, dass, mit ein Paar Ausnahmen, die beobachteten Abweichungen alle in demselben Sinne liegen,

welchen die Theorie andeutet. Die Schwierigkeit, die meisten Metallsalze im vollkommen neutralen Zustande und von fester Zusammensetzung zu erhalten, ist wohl bekannt, und bei den zerfließlichen Verbindungen kann eine besondere Analyse selten mit Vortheil angewandt werden. Die aus der Unvollkommenheit des Austausches entspringende Veränderlichkeit des Niederschlags ist eine ergiebige Quelle der Verschiedenheiten in den Resultaten, und sie wird noch vergrößert durch die Notwendigkeit, alle diese Versuche ohne Anwendung äußerer Wärme anzustellen. Die Bildung eines Unteralzes (basischen Salzes) entwickelt weniger Wärme als die Fällung eines Oxydhydrats, offenbar weil im ersteren Fall ein unvollständiger Austausch stattfindet. Ein merkwürdiges Beispiel hievon hatten wir bereits in der Wirkung des Kalis auf das essigsäure Zinkoxyd, wo eine große Abweichung von der gewöhnlichen Wärmeentwicklung deutlich daraus entsprang, dass der Niederschlag ein Unteralz war. Dieselbe Ursache stört ohne Zweifel oft die Genauigkeit des Resultats in andern Fällen, wo eine geringe Menge Unteralz gebildet wird. In einigen Fällen bleibt auch ein Theil der ausgetriebenen Basis in der Lösung, und in noch anderen wird ein Theil der austreibenden Basis mit dem Niederschlag gefällt. Ziehen wir alle diese Fehlerquellen in Betracht, so scheint das allgemeine Gesetz der Gleichheit der Wärmeentwicklung bei Austausch einer und derselben Base durch die vielen Fälle einer völligen Uebereinstimmung damit, im Gegensatz zu den wenigen einer geringen Abweichung davon, vollkommen bewährt zu seyn.

Es mag hier bemerkt seyn, dass es auf die Richtigkeit durchaus keinen Einfluss hat, was für eine Ansicht man über den Vorgang beim Austausche der Basen annimmt. Möge man annehmen, das Endresultat entspringe aus einer bloßen Stellvertretung der einen Base durch die andere, oder aus einer Reihe gesonderter chemischen

Veränderungen, deren jede einen gewissen Wärmeffect hervorbringt, die allgemeinen, so eben festgestellten Thatsachen bleiben dabei immer strenge richtig.

Die Abscheidung der meisten Basen in starrer Form strebt also Wärme zu entwickeln, und da dies bei verschiedenen Niederschlägen in ungleichem Maafse geschieht, so lassen sich die Zahlen für die unlöslichen Basen nicht genau mit einander vergleichen. Der Betrag der aus der Fällung entspringenden latenten Wärme ist nicht bekannt, muss aber bei Bildung eines und desselben Niederschlags derselbe seyn. Die Berichtigung wegen dieses Unstandes wird also für Salze von gleicher Base eine constante Gröfse seyn, und mithin, wenn sie angebracht wird, die Gleichheit der vorstehenden Zahlengruppen nicht ändern können. Es ist wichtig zu bemerken, dass, ungeachtet der aus der Bildung der Niederschläge entstehenden Wärme, eine Temperaturerniedrigung eintritt, wenn Kalk oder Talkerde durch Kali ausgeschieden wird.

Im ersten Augenblick scheint diese letzte Thatsache zu beweisen, dass Kali eine schwäcbere thermische Base sey als Kalk oder Talkerde; allein bei näherer Betrachtung zeigt sich, dass ein solcher Schluss wenigstens voreilig ist. Man muss sich nämlich erinnern, dass wir völlig unbekannt sind mit all den chemischen Vorgängen, welche die in Rede stehenden Austausche begleiten. Wir wissen, dass die austreibende Base vor der Vermischung im Hydratzustande vorhanden war, und dass nach der Vermischung die ausgetriebene Base in demselben Zustand erhalten wird. Allein wir können auf keine Weise mit Sicherheit entdecken, in welchem Zustand die Basen in den Lösungen ihrer neutralen Salze existirten. Nehmen wir an, sie existirten im Hydratzustande, so drücken die zuvor gegebenen Zahlen genau die bei den chemischen Austauschen entwickelte Wärme aus. Nehmen wir aber an, dass das Kali sich von dem mit ihm verbundenen Wasser trenne, und andererseits der Kalk sich

während der Versuche mit Wasser verbinde, so werden jene Zahlen das allgemeine Resultat einer Reihe sehr verwickelter Vorgänge seyn. Es können andere Voraussetzungen gemacht werden, aber wir können die Richtigkeit nicht einer derselben erweisen. Nur Eins ist gewiss: dass, wie auch diese unbekannten Vorgänge beschaffen seyn mögen, sie doch genau ähnlich sind, wenn dieselben Basen angewandt werden. Mithin sind die vorstehenden Versuche hinreichend zu erweisen, dass bei denselben Basen die aus deren Austausche entspringende Wärme immer dieselbe ist, wenn auch die Zahlen nicht die ganze von dieser Ursache herrührende Temperaturveränderung ausdrücken.

Zu den Umständen, die möglicherweise auf diese Resultate Einfluss haben können, gehören die Temperaturveränderungen, die aus der Auflösung von Salzverbindungen in Wasser entstehen, ein neuerlich von Hrn. Graham untersuchter Gegenstand. Allein, wiewohl es richtig ist, dass nach dem Austausch ein anderes Salz in der Lösung bleibt, als zuvor in derselben war, so muss doch bemerkt werden, dass keins der Salze während des Processes den starren Zustand annimmt, und die erwähnten Temperaturveränderungen hängen wesentlich von dieser Bedingung ab. Aus diesem Grunde, scheint mir, können die aus dem Act der Lösung entspringenden Wärmeffecte in keiner Weise bei diesen Versuchen in Thätigkeit treten.

Dasselbe allgemeine Princip schliesst beinahe alle thermischen Resultate ein, die ich früher beschrieben habe, als entstehend aus der Wirkung von Basen und verdünnten Säuren auf einander und auf Lösungen neutraler Salze. In Fällen, wo dieselbe Base (wie zuvor erwähnt) Wasser aus einer seiner Verbindungen mit Säuren ausschied, war die entwickelte Wärme beinahe (doch nicht genau) dieselbe. Im Gegentheil, wo kein Basentausch stattfand, war entweder keine oder eine sehr geringe

ringe Temperaturveränderung. Als Beispiel von letztem erwähne ich die Abwesenheit aller Temperaturveränderung beim Vermischen von Lösungen eines Neutralsalzes und einer wasserhaltigen Säure, die ein saures Salz zu bilden im Stande sind. Zwar hat Hr. Graham kürzlich die Beobachtung gemacht, dass die Bildung gewisser saurer Sulfate mit einer Temperaturveränderung verknüpft ist; allein die so erzeugte Temperaturverringerung ist, verglichen mit der beim Austausch von Basen entstehenden, von geringerem Betrage. Es hält schwer zu beweisen, dass wirklich eine Verbindung stattfindet, wenn Lösungen vermischt werden, welche die näheren Bestandtheile einer Säure oder eines Doppelsalzes enthalten. So weit ich indefs den Gegenstand untersucht habe, sind die thermischen Eigenschaften der so gebildeten Lösungen identisch mit denen von Lösungen, die durch Lösen der krystallisierten Säure oder des Doppelsalzes in Wasser gebildet worden sind. Macht man z. B. Lösungen von doppelt- oder vierfachkleesaurem Kali, und fügt genau die zur Neutralisation erforderliche Menge Kali hinzu, so erhält man die gewöhnliche Wärme, die aus dem Austausch von Wasser gegen Kali entsteht.

Ich habe früher gezeigt, dass eine feste Wärmeentwicklung stattfindet, wenn Lösungen von den gewöhnlichen alkalischen Phosphaten und Arseniaten mit einer Lösung, die noch ein Aequivalent Base enthält, vermischt werden; während keine Temperaturveränderung eintritt, wenn eine Lösung von pyrophosphorsaurem Natron auf ähnliche Weise behandelt wird. Im ersteren Fall wird, wie Hr. Graham gezeigt hat, ein Atom basisches Wasser ersetzt durch ein Atom Alkali; im letzteren Fall ist kein basisches Wasser zugegen.

In den vorstehenden Beobachtungen ist angenommen worden, dass wenn die Vereinigung zweier Basen mit der Entwicklung einer gewissen bestimmten Wärmemenge verknüpft ist, die Trennung derselben von der Absorption

einer gleichen Wärmemenge begleitet wird. Obgleich dieser Satz in Abstracto sehr wahrscheinlich ist, so erfordert er doch einen directen Beweis durch's Experiment, und es ist um so wichtiger denselben zu liefern, als er, wenn er richtig ist, ein Mittel liefert, die Genauigkeit unserer Resultate zu bestätigen.

Die nun zu beschreibenden Versuche befähigen uns, ihn für eine besondere Reihe von Fällen nachzuweisen. In der That, nehmen wir drei Basen, wie Kali, Kupferoxyd und Wasser, die einander in obiger Ordnung zu verdrängen vermögen, und messen die Temperaturveränderungen, die entstehen, wenn die erste und zweite, die erste und dritte, und die zweite und dritte einander ersetzen, so muß die Temperaturveränderung, die aus dem ersten Austausch entsteht, gleich seyn den Temperaturveränderungen, die bei den beiden letzteren erzeugt werden. Einige wenige Beispiele werden dies erläutern.

Die Zahlen-Ausdrücke für die Wärme, welche bei Zersetzung des salpetersauren Wassers durch Kali und durch Kalk entwickelt wird, sind $6^{\circ},76$ und $7^{\circ},20$. Der Unterschied dieser Zahlen, $-0^{\circ},44$, deutet an, daß eine Temperatur-Erniedrigung von diesem Betrage stattfinden müsse, wenn die erstere Base die letztere austreibt. Wie wir vorhin gesehen, ist das Resultat des directen Versuchs $-0^{\circ},37$. In diesem und den folgenden Fällen sind die Temperaturen nur wegen der Gefäße berücksichtigt, weil ich die specifischen Wärmen der Metalllösungen nicht bestimmte; der aus diesem Umstand entspringende Fehler in dem Vergleich ist ganz unbedeutend.

Bei zwei Versuchen, bei denen schwefelsaures Wasser durch Kali zersetzt wurde, war die entwickelte Wärme $7^{\circ},24$ und $7^{\circ},22$. Dieselbe Verbindung durch Ammoniak zersetzt, gab in drei Versuchen $6^{\circ},40$; $6^{\circ},53$ und $6^{\circ},51$. Der Unterschied der Mittel dieser Zahlen ist $+0^{\circ},74$. Der directe Versuch gab bei einem Versuch $+0^{\circ},75$, bei einem anderen $+0^{\circ},78$.

Die Zahl für die Wärmeentwicklung für den Austausch von Zinkoxyd gegen Wasser in schwefelsaurem Wasser ist $5^{\circ},40$; diese von $7^{\circ},22$ abgezogen, hinterlässt $1^{\circ},82$ für die Wärme bei Fällung des Zinkoxyds durch Kali. Der directe Versuch gab $1^{\circ},87$.

Zur Bestimmung der Wärme, die bei Ersetzung der Base des schwefelsauren Wassers durch Kupferoxyd frei wird, wurden zwei Versuche gemacht. Bei einem der selben wurde das Oxyd als Hydrat genommen, bei dem andern im wasserfreien Zustande, wie man es durch Fällung einer heißen Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit Kali erhält. Die Resultate stimmten sehr nahe mit einander, und waren $3^{\circ},52$ und $3^{\circ},53$. Zieht man das Mittel dieser Zahlen von $6^{\circ},76$ ab, so erhält man $3^{\circ},23$ als Ausdruck der Wärme, die beim Austausch von Kupferoxyd gegen Kali frei wird. Der directe Versuch gab $3^{\circ},08$.

Mit Talkerde- oder Bleisalzen lässt sich ein solcher Vergleich nicht anstellen, weil, wenn deren Lösungen durch Kali gefällt werden, nur ein unvollkommener Austausch stattfindet.

Vergleichen wir in ähnlicher Weise die übrigen Resultate, welche in dem zuvor erwähnten Aufsatz erhalten wurden, so ergiebt sich, dass die Unterschiede zwischen Theorie und Erfahrung selten $0^{\circ},3$ übersteigen, — gewiss eine grosse Annäherung, wenn man die Mängelhaftigkeit des früher angewandten Verfahrens und die grosse Schwierigkeit, mit unlöslichen Basen genaue Resultate zu erhalten, in Betracht zieht.

Es mag bemerkt seyn, dass in der Wärmeentwicklung bei Lösung von Zink- und Kupferoxyd, je nachdem sie wasserhaltig oder wasserfrei sind, ein beträchtlicher Unterschied vorhanden ist, der es wahrscheinlich macht, dass bei Verbindung dieser Basen mit Wasser eine bedeutende Wärmeentwicklung stattfindet.

Die vorstehenden Versuche scheinen mir hinreichend,

die Genauigkeit des schon genannten allgemeinen Satzes festzustellen, dass, wenn eine Base eine andere aus irgend einer ihrer neutralen Verbindungen verdrängt (alle im Zustande verdünnter Lösungen genommen) die Wärmeentwicklung immer dieselbe ist bei denselben Basen, aber im Allgemeinen verschieden bei verschiedenen Basen. Die kleinen Abweichungen von diesem Gesetz bei den gewöhnlichen Basen sind nicht gröfser, als wir sie bei anderen Untersuchungen über die Wärme beobachten; und ich habe zuvor manche Umstände angegeben, welche einige dieser Abweichungen erklären. Die bei Zersetzung der Salze von Wasser erhaltenen Resultate zeigen merkwürdigere Anomalien, wie ich früher dargethan habe. Von diesen verdient besonders hervorgehoben zu werden: die gröfsere Wärmeentwicklung bei Neutralisation der verdünnten Schwefelsäure durch alkalische Lösungen; sie bleibt noch unerklärt. Die Anomalien, welche Kupferoxyd und Cyanwasserstoffsäure darbieten, habe ich zum Theil auf ihren Ursprung zurückgeführt. Allein die übrigen Resultate kommen einander so nahe, dass kein Zweifel übrig bleiben kann, es gelte für die Zersetzung der Salze des Wassers dasselbe Princip so gut wie für die der Salze anderer Basen.

Einen Zusammenhang zu finden zwischen den beobachteten Wärmeentwicklungen und irgend einer anderen Eigenschaft der Basen, ist mir nicht gegückt. In der folgenden Liste habe ich die bisher untersuchten Basen, geordnet nach ihren thermischen Resultaten, zusammengestellt, und neben jede die Zahl gesetzt, welche bei Zersetzung ihrer Salze durch Kali die erfolgende Temperaturveränderung ausdrückt.

Ca O	-0°,36 F.	Zn O	+1°,74 F.
Ba O	0 ,00	Hg O	+1 ,86
Sr O	0 ,00	Pb O	+2 ,82
Na O	+0 ,08	Cu O	+3 ,00
AdH ₂ O	+0 ,74	Ag O	+3 ,99
Mn O	+1 ,07	Fe ₂ O	+4 ,09.
Fe O	+1 ,60		

**Zusatz. Ueber die Bestimmung der specifischen Wärme
und denselben von Flüssigkeiten.**

Die genaue Bestimmung der specifischen Wärme von Flüssigkeiten ist für alle mit der Verbindungswärme zusammenhängenden Untersuchungen von solcher Wichtigkeit, dass ich mir viele Mühe gegeben habe, grössere Einfachheit und Genauigkeit in die bisher zu diesem Zwecke angewandten Methoden zu bringen. Das Verfahren, welches ich beschreiben will, ist eine Abänderung von dem, welches Hr. Regnault bei seinen schätzbaren Untersuchungen über die specifische Wärme einfacher und zusammengesetzter Körper befolgt hat, und ich verdanke auch diesem genauen Physiker die Kenntniß der wichtigsten Vorsichtsmafsregeln, die bei Untersuchungen dieser Art zu treffen sind.

Das allgemeine Prinzip der folgenden Methode besteht darin, dass man die Temperaturanwächse beobachtet, welche Wasser und die zu untersuchende Flüssigkeit zeigen, wenn darin ein heißer Körper erkaltet. Statt indefs, wie gewöhnlich geschah, eine heiße Metallkugel zu nehmen, deren Temperatur im Moment der Eintauchung nicht absolut genau bekannt seyn kann, nahm ich ein Thermometer mit sehr grossem Behälter, so eingerichtet, dass das Quecksilber nicht eher in dem Stiel erscheint, als bis es nahe zum Siedpunkt des Wassers erhitzt ist. Der cylindrische Behälter hatte ungefähr zwei Zoll in Länge und einen halben Zoll im Durchmesser. Auf dem Stiel ist eine Marke, entsprechend dem Punkt 201° F., welcher etwa anderthalb Zoll über dem Behälter liegt. Dieses Instrument lässt sich mittelst eines sehr einfachen Apparats leicht so weit erhitzten, dass das Quecksilber etwas über die Marke steigt.

Das Erste bei diesem Verfahren ist, dass man den thermischen Werth des Behälters und eines kleinen daranstoßenden Stücks des Stiels genau in Wasser ausdrücke. Zu dem Ende bringt man ein gewisses Gewicht Wasser

in ein cylindrisches Gefäß von dünnem Messing, welches in einem gröfsen Gefäß von Weißblech hängt. In dem Wasser hängt ein sehr empfindliches (leicht bis $\frac{1}{50}$ Grad ablesbares) Thermometer mit langem cylindrischen Behälter, und das Ganze ist so eingerichtet, daß die anfängliche Temperatur der Flüssigkeit etwa 5° unter der der umgebenden Luft liegt.

Der Beobachter, nachdem er das Wasser im Messinggefäß mit einem sehr leichten Glasstab umgerührt hat, liest die Temperatur laut ab, die, nebst der Zeit, von einem Gehülfen aufgezeichnet wird. Dann hebt der erste das grosse Thermometer aus dem Heizapparat (dessen störender Einfluß durch einen hölzernen Schirm sorgfältig abgehalten ist), und wartet, es in gehöriger Entfernung von dem Wasser haltend, den Augenblick ab, wo das Quecksilber die Marke erreicht, worauf er es sogleich eintaucht. Die Zeit der Eintauchung wird wieder aufgezeichnet, und das Ganze $3\frac{1}{2}$ Minuten sanft in der Flüssigkeit herum bewegt. Da die Temperatur der letzteren nun immer ihr Maximum erreicht hat, so wird der neue Stand des Thermometers beobachtet. Die Endtemperatur läßt man niemals höher als 2° über die der Luft steigen.

Wenn alle obige Bedingungen erfüllt worden, so sind die Berichtigungen wegen des erwärmenden und erkältenden Einflusses der Luft sehr klein; doch dürfen sie nicht vernachlässigt werden. Für jeden (Fahrenheit'schen) Grad Ueberschufs fand sich die Erwärmung = $0^{\circ},01$ pro Minute, und da zwischen der Beobachtung der Anfangstemperatur und dem Eintauchen des erhitzten Instruments gewöhnlich 10 bis 20 Secunden verflossen, so war die Berichtigung für diese Beobachtungszeit leicht gemacht. Es ward angenommen, daß während der ersten Minute nach der Eintauchung der erwärmende und der erkältende Proceß einander aufwögen; und für die letzten $2\frac{1}{2}$ Minuten wurde die Berichtigung in der Hypothese

gemacht, daß die Flüssigkeit sich während dieser Periode auf dem Endmaximum befindet. Für jeden Grad (Temperatur-) Ueberschuss fand sich die Erwärmung = $0^{\circ},012$ pro Minute, wenn die Flüssigkeit in beständiger Bewegung gehalten wurde.

Kennt man das Gewicht des Wassers, den Wasserwerth der verschiedenen Theile des Instruments, die vom Wasser gewonnene und vom Instrument verlorne Temperatur, so besitzt man alle nöthigen Data zur Berechnung des thermischen Werthes des letzteren, ausgedrückt in Wasser.

Wiederholt man denselben Versuch mit einem gleichen Volum der Flüssigkeit, deren specifische Wärme bestimmt werden soll, so erhält man den thermischen Werth desselben Instruments, ausgedrückt in der Flüssigkeit. Aus diesen Werthen läßt sich die specifische Wärme berechnen. Ein gleiches Volum von der Flüssigkeit wurde angewendet, um das Instrument in allen Fällen bis genau zur selben Tiefe einzutauchen, und aus demselben Grunde wurde es immer senkrecht in die Flüssigkeit getaucht, und in dieser Stellung beim Umrühren erhalten. Bevor man das endliche Resultat berechnet, ist es nöthig ein angenähertes zu haben, damit man den thermischen Werth des Messinggefäßes etc. ausgedrückt in der Flüssigkeit finden könne. Dies ist ohne merklichen Fehler leicht in Praxis gethan. Wenn die specifische Wärme der Flüssigkeit bedeutend von der des Wassers abweicht, so muß die Berichtigung wegen des erwärmenden und erkältenden Einflusses der Luft auch abgeändert werden.

Die Gewichte der verschiedenen Theile des Instruments und deren Wasserwerthe waren folgende:

Quecksilber im Thermometerbehälter, durch welches der Temperaturanwuchs gemessen wurde, 300 Gr. $\times 0,033$	9,9
Glas des Behälters und des eingetauchten Stücks vom Stiel 24 Gr. $\times 0,14$	3,3
Gläserner Röhrstab 20 Gr. $\times 0,14$	2,8
Messinggefäß 420 Gr. $\times 0,094$	39,5
Wasserwerth des ganzen Apparats	55,5

Der Werth des Apparats, ausgedrückt in den folgenden Lösungen, ist 57,0 Gran.

Nennen wir nun:

D den Unterschied zwischen 201° F. und der Endtemperatur der Flüssigkeit oder die vom Instrument verlorne Wärme; — **e** den Ueberschuss der Endtemperatur über die der Luft; — **I** den beobachteten Temperaturanwuchs, — **I_e** den berichtigten Anwuchs; — **F** das Gewicht der Flüssigkeit; **V** den Werth des Apparats ausgedrückt in der Flüssigkeit; — **X** den Werth des Instruments, ausgedrückt in der Flüssigkeit,

so finden wir:

Destillirtes Wasser.

	I.	II.	III.	IV.	V.
D	132°,0	131°,7	132°,8	132°,5	132°,8
e	1 ,1	0 ,3	0 ,4	1 ,4	2 ,2
I	6 ,38	6 ,45	6 ,46	6 ,40	6 ,40
I_e	6 ,39	6 ,44	6 ,45	6 ,43	6 ,45
F	1234,5	1234,5	1234,5	1234,5	1234,5
V	55,5	55,5	55,5	55,5	55,5
X	62,45	62,60	62,65	62,60	62,65
Mittlerer Werth in Wasser	=62°,59.				

Lösung von schwefelsaurem Kali.

(100 Th. enthalten 2,18 Salz.)

	I.	II.	III.
D	131°,8	132°,2	132°,4
e	1 ,3	1 ,1	1 ,0
I	6 ,38	6 ,42	6 ,45
I_e	6 ,41	6 ,43	6 ,46
F	1264,5	1264,5	1264,5
V	57,0	57,0	57,0
X	64,27	64,28	64,48.

Mittelwerth in Lösung **=64,34;** spec. Wärme **=0,973.**

Lösung von salpetersaurem Kali.
(100 Th. enthalten 2,53 Salz.)

	I.	II.	III.
<i>D</i>	135°,8	135°,5	135°,7
<i>e</i>	1,1	1,4	1,0
<i>I</i>	6,59	6,56	6,57
<i>I_e</i>	6,60	6,59	6,58
<i>F</i>	1264,5	1264,5	1264,5
<i>V</i>	57,0	57,0	57,0
<i>X</i>	64,23	64,27	64,08.

Mittelwerth in Lösung = 64,19; spec. Wärme = 0,975.

Lösung von Chlorkalium.
(100 Theile enthalten 1,86 Salz.)

	I.	II.	III.	IV.
<i>D</i>	132°,8	132°,4	132°,3	132°,4
<i>e</i>	1,6	1,6	1,6	1,6
<i>I</i>	6,45	6,43	6,42	6,43
<i>I_e</i>	6,48	6,46	6,45	6,46
<i>F</i>	1264,5	1264,5	1264,5	1264,5
<i>V</i>	57,0	57,0	57,0	57,0
<i>X</i>	64,48	64,48	64,43	64,48.

Mittelwerth in Lösung = 64,47; spec. Wärme = 0,971.

Lösung von essigsaurem Kali.
(100 Th. enthalten 2,45 Salz.)

	I.	II.	III.
<i>D</i>	133°,5	132°,9	133°,1
<i>e</i>	1,8	2,1	1,8
<i>I</i>	6,46	6,44	6,46
<i>I_e</i>	6,50	6,49	6,50
<i>F</i>	1264,5	1264,5	1264,5
<i>V</i>	57,0	57,0	57,0
<i>X</i>	64,34	64,53	64,54.

Mittelwerth in Lösung = 64,47; spec. Wärme = 0,971.

III. *Methode zur Bestimmung der entwickelten Wärmemengen auf nassem Wege; von Hrn. Hefz.*

(*Bullet. de la classe physico-math. de l'acad. de St. Petersb., T. IV, p. 34.*)

1) Seit die Frage über die bei chemischen Verbindungen entwickelten Wärmemengen durch die ihr von der Pariser Academie geschenkte Aufmerksamkeit ein neues Gewicht erlangt hat, konnte Niemand mehr als ich interessirt seyn, das erste Gesetz, welches ich über die vielfachen Wärmeproportionen aufgestellt hatte, auf eine strenge Weise zu bestätigen. Ich unterwarf es zahlreichen Prüfungen, und kam dabei auf eine allgemeine Methode zur Bestimmung der bei chemischen Verbindungen entwickelten Wärmemengen auf nassem Wege.

2) Gesetzt man habe als Ausgangspunkt eine Substanz, die mehrere Hydrate zu bilden vermag, z. B. Schwefelsäure. Man nehme von jedem dieser Hydrate ein solches Gewicht oder Volum, dass sie alle eine gleiche Menge wasserfreier Säure enthalten. Man bestimmt darauf die Wassermenge, die nöthig ist, um jedes der Hydrate auf einen festen, für alle gleichen, Gehalt zurückzuführen. Nach diesen Vorbereitungen nehme man an, dass die durch das Zeichen + verknüpften Formeln die Quantitäten und die Natur der zu verbindenden Substanzen vorstellen, und dass diese Substanzen sich auf gleicher Temperatur befinden. Gesetzt

$\text{H}_2\text{S} + 21\text{H}$	entwickele Wärme	<i>A</i>
$\text{H}_2^2\text{S} + 20\text{H}$	- - -	<i>B</i>
$\text{H}_2^3\text{S} + 19\text{H}$	- - -	<i>C</i>
$\text{H}_2^6\text{S} + 16\text{H}$	- - -	<i>D</i> .

Bezeichnet man nun durch M das Gemenge oder die entstandene Verbindung, durch c die specifische Wärme der Flüssigkeit und durch t die Temperaturzunahme, so haben wir für die Wärmemengen A, B, C :

$$M \cdot t = A$$

$$M \cdot t_1 = B$$

$$M \cdot t_2 = C$$

und da unter den Bedingungen der Anstellung des Versuchs die Werthe M und c constant bleiben, so hat man:

$$A : B : C = t : t_1 : t_2,$$

was darauf zurückkommt, dass die entwickelten Wärmemengen den Temperaturanwachsen proportional sind.

Um die Werthe von A, B, C (was Wärmemengen sind) zu erhalten, muss man den Werth von c oder die specifische Wärme kennen. Dahin gelangt man folgendermassen. M besteht in jeder Gleichung aus zwei Grössen, deren eine die Säure und deren andere das Wasser ist; erstere bezeichnen wir mit α , letztere mit β . Für die entwickelte Wärme haben wir, angenommen α und β seyen auf derselben Anfangstemperatur:

$$(\alpha + \beta) \cdot t \cdot c = A.$$

Wiederholt man nun den Versuch bei einer andern Temperatur von β , so addirt oder subtrahirt man nach Belieben eine bestimmte Wärmemenge. Sey $\beta \tau$ diese Menge. Wir haben dann, vorausgesetzt die Säure α sey bei derselben Temperatur wie im vorhergehenden Versuch genommen:

$$(\alpha + \beta) \cdot ct' = (\alpha + \beta) \cdot ct - \beta \tau;$$

da t und t' die Unterschiede zwischen der Anfangstemperatur der Säure und der Endtemperatur des Gemisches sind, so wird man haben:

$$c = \frac{\beta \tau}{(\alpha + \beta)(t - t')}.$$

Man darf sich nicht begnügen, c bloß für den Werth von A zu bestimmen; es muss für jede Gleichung geschehen. Alle diese Werthe müssen übereinstimmen, und somit einen Beweis von der Richtigkeit der erhal-

tenen Resultate geben, wie sie auch zugleich zur Auf-
findung der wahrscheinlichen Fehlergränze dienen.

3) Uebersetzt man den Ausdruck $(\alpha + \beta)tc = A$ in

$$(\text{H}^6 \text{S} + 19\text{H})tc = Mtc,$$

so bemerkt man, dass die specifische Wärme der Elemente nicht angegeben ist. Die specifische Wärme des Wassers bedarf dessen nicht, da sie zur Einheit angenommen ist; allein die der Säure werden wir mit c' angeben. Wir sahen so eben, wie man den Werth von c bestimmen konnte; wir werden also voraussetzen, der Ausdruck $(\text{H}^{12} \text{S}.c' + 13\text{H})tc$ sey $= A$ und enthalte nur die Unbekannte c' . Man muss sich wohl hüten aus dieser algebraischen Gleichung den Werth von c' zu ziehen, denn dieſs schlösſe eine Hypothese ein. (Ein ähnlicher Fehler wurde von Rudberg begangen, ohne dass er gerügt worden wäre; Poggendorff's Annalen, Bd. 35, S. 474.) Hier war der Versuch so eingerichtet, dass $M = \text{H}^{25} \text{S}$; richten wir uns aber so ein, dass M zuletzt $\text{H}^{12} \text{S}$ sey, so wird man z. B. haben $(\text{H}^6 \text{S}c' + 6\text{H})t'c' = A'$. Man wird also den Werth von c' bestimmen, wie es eben angegeben worden. Man geht hierauf zum Werth von c'' zurück, sofern es mit der Leichtigkeit der Ausführung verträglich ist, und gelangt so mit bekannter Genauigkeit zu der Relation zwischen c , c' , c'' , d. h. zu der Relation zwischen den specifischen Wärmen einer Säure von verschiedenen Concentrationsgraden.

4) Wenn die von den Formeln der §. 2 angegebenen Mengen von Säure und Wasser so gewählt werden, dass man bei zweckmäſsigem Operiren Multipla der Wärmemengen bekommt, so wird man, wenn man die kleinste Menge a nennt, in Bezug auf jede Säure die folgenden Multipla haben:

$$\text{H}^1 \text{S} = 5a$$

$$\text{H}^2 \text{S} = 3a$$

$$\text{H}^3 \text{S} = 2a$$

$$\text{H}^6 \text{S} = a.$$

Gesetzt nun, dass man, statt genau die erforderliche Wassermenge zu nehmen, deren mehr oder weniger genommen habe.

Im ersten Fall hat man zu der Grösse a eine gewisse Wärmemenge x hinzuzufügen. Allein nach den Bedingungen des Versuchs bleibt diese Menge nicht dieselbe für alle angegebenen Wässerungsstufen, und man hat $5a+x$, $3a+x$, $2a+x$ und $a+x$, so dass, wenn man die daraus entstehenden Gleichungen zu je zwei combinirt, die Werthe von a und x daraus herleiten kann. Da man aber immer denselben Werth von x erhalten muss, so dient dies zur *Prüfung der Genauigkeit der Versuche*. Diese Prüfungsweise ist weniger mühsam als die der specifischen Wärme.

Wie man sieht ist es unerlässlich *so zu arbeiten, dass das definitive Gemisch immer von gleichem Gehalte sey*. Sich von dieser Regel entfernen, ist ein grober Fehler, den man nicht durch Rechnung verbessern kann.

Man wird also bemerken: wenn die Wassermenge grösser ist als sie seyn muss, um genaue Multipla von Wärmemengen zu bekommen, *so sind alle vom Versuch gelieferten Wärmemengen zu gross in Bezug auf die folgenden, von der schwächsten Säure ausgegangen*. Das Gegentheil findet statt, wenn die Wassermenge zu gering ist.

Es ist überflüssig zu bemerken, dass eine analoge Methode, wie die oben auseinandergesetzte auch für die Wärmemengen gilt, die bei Sättigung von Säuren durch Alkalien entwickelt werden, vorausgesetzt, dass man eine Säure nehme, deren Wässerungsstufen wohl studirt worden sind.

Ich stelle das Endergebniss einiger Versuche hieher, um später für diesen Gegenstand wesentliche Betrachtungen daran zu knüpfen.

		<i>t</i>	<i>c</i>	Entwickelte Wärme.
$\text{H}_2\text{S} + 21\text{H}$		37,2		205,01
$\text{H}_2\text{S} + 20\text{H}$		22,4		123,44
$\text{H}_2\text{S} + 19\text{H}$		15,1	0,8642	83,181
$\text{H}_2\text{S} + 16\text{H}$		7,5	0,8645	41,33.

Bemerkung. Die entwickelte Wärme ist auf ein Gramm voraussetzlich wasserfreier Säure bezogen. Man macht $M=4481,0$ Grm. und $Mc=3874$. Der Wasserwerth des Glasgefäßes ist = 285.

Bei einer anderen Reihe von Versuchen, die ich eigens zum Studium der vorgeschlagenen Methode machte, die ich aber, was die absolute Wärmemenge betrifft, für nicht so genau halte, weil die angewandte Säure etwas Stickstoffoxyd enthielt, bekam ich 41,21 als Einheit für die Säure H^6S und die folgende specifische Wärme, für

H^2S	zurückgeführt auf $H^{2+}S$	0,8907
H^3S	- - - -	0,8937
dito	- - - -	0,8916
H^6S	- - - -	0,8925
$H^{12}S$	- - - -	0,8943
dito	- - - -	<u>0,8943</u>
	Mittel	<u>0,89286.</u>

Ich glaube, dass die erhaltenen Resultate mit aller Sicherheit bei den thermo-chemischen Rechnungen angewandt werden können. Und wenn, wie ich zu glauben geneigt bin, die Versuche des Hrn. Abria mit wasserfreier Säure keinen zu groben Fehler einschliessen, so kann man annehmen, dass das erste Aequivalent Wasser drei Mal so viel Wärmemenge entwickelt als das zweite. Alsdann sind die Zahlen:

$S + H$	247,98
$H S + H$	82,66
$H^2 S + H$	41,33
$H^3 S + 3H$	41,33
$S + 6H$	$413,30 = 10.41,33.$

Da ich bei Veröffentlichung dieser Methode den Zweck habe zu zeigen, dass jede Untersuchung über die Wärmemenge wenigstens auf nassem Wege einer strengen Prüfung unterworfen werden kann, so ist zu wünschen, dass künftig jede neue Arbeit die nöthigen Data zur Feststellung ihres Genauigkeitsgrades enthalte.

IV. Ueber eine Reihe von Doppelsalzen aus Quecksilberoxydul und Quecksilberoxyd; von Thomas Brooks.

Das Quecksilberoxydul bildet mit dem Quecksilberoxyd eine Reihe von basischen Doppelsalzen. Von diesen ist bisher nur das salpetersaure Salz bekannt gewesen, aber hinsichtlich seiner Zusammensetzung nicht richtig erkannt worden.

Salpetersaures Quecksilberoxydul-Oxyd.

Das salpetersaure Quecksilberoxydul, sowohl das neutrale als das basische, sind im krystallirten Zustande bekanntlich von weißer Farbe. Bewahrt man sie indessen längere Zeit unter der Flüssigkeit auf, in welcher sie sich gebildet haben, so werden sie nach und nach gelb. Das gelbe Salz, das sich auf diese Weise durch die Länge der Zeit bildet, verdankt seine Entstehung einer theilweisen höheren Oxydation. Das gebildete Oxyd verbindet sich mit unzersetztem Oxydul zu einem basischen Doppelsalze. Dass dieses gelbe Doppelsalz sich schnell unter Abscheidung von Quecksilber durch Kochen des basischen und des neutralen salpetersauren Quecksilberoxyduls mit Wasser erzeugt, ist vor langerer Zeit von Hrn. H. Rose bemerkt worden ¹⁾.

Man kann das gelbe Doppelsalz sehr rein und von immer gleicher Zusammensetzung nach einer Vorschrift erhalten, welche mir Hr. Wittstock mitgetheilt hat. Man bringt in einem sehr geräumigen Medicinglase in einem Sandbade 1 Theil Quecksilber, etwa $\frac{1}{2}$ Pfund, mit $1\frac{1}{2}$ Theile oder $\frac{3}{4}$ Pfund reiner Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,2, zum Kochen, und erhält das Ganze im

2) Poggendorff's Annalen, Bd. 54, S. 121.

Kochen, bis das Quecksilber vollständig von der Säure aufgelöst worden ist, wozu ungefähr drei Stunden erforderlich sind. Schon während dieser Zeit fängt das gelbe Salz an sich abzusetzen. Nach dem vollständigen Auflösen des Quecksilbers erhält man das Ganze in einer Temperatur, die dem Kochen nahe ist, während welcher Zeit sich eine bedeutende Menge des Salzes absondert. Man gieft darauf die Mutterlauge ab, befreit das Salz von aller Flüssigkeit durch Löschpapier und preßt es damit. Die Mutterlauge ferner erhitzt, läßt noch mehr des gelben Salzes während des Erhitzens fallen, welche man auf dieselbe Weise absondert. Endlich aber setzt sich das gelbe Salz, mit einem weißen gemengt, ab, das basisch salpetersaures Quecksilberoxydul ist.

Man erhält nach dieser Vorschrift das Salz immer von derselben Beschaffenheit; es ist indessen nothwendig, daß man die angegebenen Verhältnisse genau beobachtet. Besonders aber ist erforderlich, daß die Salpetersäure genau das richtige spec. Gewicht habe, und vollkommen rein sey.

Das Salz ist wasserfrei; es enthält nur etwas Decrepitationswasser, das es vollständig verliert, wenn es im zerriebenen Zustande längere Zeit der Temperatur des kochenden Wassers ausgesetzt wird, wodurch es nicht verändert wird. Die Farbe des Salzes wird nur tiefer gelb beim Erhitzen; beim Erkalten aber ist die Farbe dieselbe wie vor dem Erhitzen.

Man kann das Salz nach und nach einer Temperatur von sogar 200° C. aussetzen, ohne daß es bedeutend verändert wird. 7,01 Grm. des Salzes wogen

bei 116° C.	7,01	Grm.
bei 132° -	7,0085	-
bei 140° -	7,0085	-
bei 170° -	7,0075	-
bei 180° -	7,0055	-
bei 200° -	6,999	-

bei dieser Temperatur nahm es eine oranienrothe Farbe an, wurde aber beim Erkalten doch fast so gelb wie vorher.

Bei 220 wog es 6,990; sehr lange dieser Temperatur ausgesetzt 6,982, und endlich erst bei 260° entwickelte sich salpetrichte Säure. Das Salz nahm eine stark dunkelrothe Farbe an, aber nach dem Erkalten konnte man bemerken, dass einige Stellen noch ihre gelbe Farbe behalten hatten. Einer etwas stärkeren Hitze ausgesetzt, giebt es sehr reines Quecksilberoxyd.

Dass im gelben Salze Quecksilberoxydul, verbunden mit Quecksilberoxyd, im basischen Zustande enthalten sey, kann durch bekannte einfache Versuche leicht bewiesen werden. Reibt man das Salz mit Chlornatrium zusammen, so wird es nach und nach braunroth. Setzt man Wasser hinzu und filtrirt das Aufgelöste vom Unaufgelösten, so findet man in der filtrirten Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoffwasser die Gegenwart von Quecksilberoxyd. Uebergießt man das Unaufgelöste mit sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure, so löst diese Quecksilberoxyd auf, und hinterlässt Quecksilberchlorür ungelöst.

Durch kaltes Wasser wird das gelbe Salz nicht verändert. Wird es aber beim Zutritt der Luft mit Wasser lange und anhaltend gekocht, während das verdampfte Wasser von Zeit zu Zeit erneuert wird, so bleibt salpetersaures Quecksilberoxydul in der Auflösung, während Quecksilberoxyd und metallisches Quecksilber abgeschieden werden.

Wird hingegen das gelbe Salz lange und anhaltend in einem Kolben beim Ausschluss der Luft gekocht, so wird das Salz nicht schwarz. Es entwickelt sich dabei kein Gas, selbst wenn das Kochen zwei Stunden hindurch fortgesetzt worden ist. Die Auflösung enthält dann nur salpetersaures Quecksilberoxyd, das auflöslicher als das Oxydulsalz ist, mit einer Spur von salpetersaurem Quecksilberoxydul. Wäscht man darauf das Salz aus,

so enthält das Waschwasser Oxyd und Oxydul, und im Rückstande bleiben ebenfalls beide Oxyde mit Salpetersäure verbunden zurück.

Behandelt man das Salz mit einer Auflösung von Kalihydrat, so enthält die von den Oxyden filtrirte Flüssigkeit, außer freiem Kali, nur salpetersaures Kali, das man in deutlichen und großen Krystallen erhalten kann.

Wird das Salz im trocknen gepulverten Zustande in einem Reagenzglase mit concentrirter Schwefelsäure in der Kälte übergossen, so erfolgt zuerst keine Veränderung. Es entwickelten sich darauf sparsam farblose salpetersaure Dämpfe, nur durch die Nebel bemerkbar, die sie an einem darüber gehaltenen, mit Ammoniakflüssigkeit benetzten Glasstab hervorbringen. Nach ungefähr 24 Stunden hat sich Alles in eine weiße Salzmasse verwandelt. Erhitzt man nun das Ganze, so wird die ausgeschiedene Salpetersäure durch den Ueberschuss der hinzugesetzten Schwefelsäure zersetzt, und es zeigen sich röthliche Dämpfe, doch ziemlich sparsam.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dass die Säure des Salzes Salpetersäure sey, und keine niedrigere Oxydationsstufe des Stickstoffs.

Die Menge des Oxyduls wurde im Salze bestimmt, indem eine gewogene Menge desselben mit sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure in der Kälte behandelt wurde. Es bildete sich dadurch Quecksilberchlorür, das man auf einem gewogenen Filtrum abschied. Aus der getrennten Flüssigkeit wurde vermittelst Schwefelwasserstoffgas das aufgelöste Quecksilberchlorid in Schwefelquecksilber verwandelt, dessen Gewicht bestimmt, und daraus die Menge des Oxyds im Salze berechnet wurde.

Die Resultate meiner Versuche sind folgende:

1) 4,1460 Grm. des getrockneten Salzes gaben 2,1135 Grm. Quecksilberchlorür und 1,9445 Grm. Schwefelquecksilber.

2) 0,906 des Salzes gaben 0,4495 Grm. Chlorür und 0,4330 Grm. Schwefelquecksilber.

3) 1,024 Grm. gaben 0,4925 Grm. Chlorür und 0,5105 Grm. Schwefelquecksilber.

4) 0,9762 Grm. gaben 0,471 Grm. Chlorür und 0,4665 Grm. Schwefelquecksilber.

Die in Procenten berechneten Mengen von Oxydul und Oxyd sind folgende:

	I.	II.	III.	IV.
Quecksilberoxydul	45,10	43,89	42,55	42,69
Quecksilberoxyd	43,66	44,49	46,41	44,49
				Sauerstoffgehalt.
Quecksilberoxydul	43,55	1,65	1	
Quecksilberoxyd	44,76	3,27	2.	

Das Mittel aus diesen vier Versuchen ist:

Bei dem ersten von diesen Versuchen erhielt ich, bei der bedeutenden Menge des angewandten Salzes etwas zu viel Quecksilberchlorür, weil etwas von dem Salze bei der Behandlung mit sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure unzersetzt blieb. Es ist, um ein genaueres Resultat zu erhalten nothwendig, wenig von dem Salze zur Untersuchung anzuwenden, weil eine zu grosse Menge des erhaltenen unlöslichen Chlorürs eine geringe Menge des Salzes gegen die Einwirkung der sehr verdünnten Säure schützen kann. Andererseits ist es durchaus nothwendig, wie es sich von selbst versteht, bei der Zersetzung des Salzes jede, selbst eine sehr gelinde Erwärmung zu vermeiden, weil sich dadurch leicht Quecksilberchlorid und salpetersaures Oxyd bilden kann. In der That erhielt ich, als ich das Salz mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure übergossen hatte, und das Ganze in die Röhre eines mälsig erhitzen Stufenofens setzte, eine höchst geringe Menge Chlorür, die nur 2,26 Proc. Oxydul entsprach, dahingegen eine sehr grosse Menge von Schwefelquecksilber, welche 89,24 Proc. Oxyd gleich kam.

Statt das Oxyd als Schwefelquecksilber zu bestimmen, suchte ich es bei andern Analysen vermittelst einer

Auflösung von ameisensaurem Natron in Quecksilberchlorür zu verwandeln. Diese Methode der Bestimmung glückte mir aber nicht. Ich habe länger als acht Tage die Auflösung des Chlorids mit ameisensaurem Natron digerirt; aber die vom gebildeten Chlorür abfiltrirte Flüssigkeit enthielt noch viel Chlorid aufgelöst, welches sich auch nach längerer Zeit selbst durch stärkeres Erhitzen fast bis zum Kochen nicht vollständig in Chlorür verwandelte. Ich kann nicht die Ursache des Mislingens dieses Versuchs angeben. — Ich erhielt aus 2,8792 Grm. des bei 100° getrockneten salpetersauren Salzes, durch verdünnte Chlorwasserstoffssäure 1,450 Grm. Quecksilberchlorür, 44,55 Proc. Quecksilberoxydul entsprechend; darauf durch ameisensaures Natron noch 1,0645 Grm. Chlorür, und endlich, als sich aus der Flüssigkeit kein Chlorür durch ferneres Behandeln mit ameisensaurem Natron mehr absetzen wollte, noch 0,3015 Grm. Schwefelquecksilber vermittelst Schwefelwasserstoffgas. Jene Menge von Chlorür und diese Menge von Schwefelquecksilber entsprechen zusammen 43,70 Proc. Quecksilberoxyd.

Die Menge der im gelben Salze enthaltenen Salpetersäure wurde bei einem Versuche vermittelst Baryterdehydrat gefunden, welches mit dem fein gepulverten Salze und etwas Wasser lange und anhaltend digerirt wurde. In der filtrirten Flüssigkeit wurde die überschüssige Baryerde durch Kohlensäuregas entfernt, und darauf die salpetersaure Baryerde dem Gewichte nach bestimmt. Das erhaltene Resultat war aber weniger genau, als das, welches ich bei Anwendung von kohlensaurer Baryerde erhielt, mit welcher ich das gepulverte Salz, nach Hinzufügung einer hinreichenden Menge von Wasser, längere Zeit digerirte. Die filtrirte Auflösung wurde mit Schwefelsäure versetzt, und aus dem Gewichte der erhaltenen schwefelsauren Baryerde das der Salpetersäure berechnet.

Das Resultat der Versuche war folgendes:

- 1) 4,956 Grm. des Salzes mit Baryterdehydrat behandelt, gaben 1,5005 Grm. salpetersaurer Baryterde.
- 2) 3,8005 Grm. vom Salze, mit kohlensaurer Baryterde (wie die folgenden) behandelt, gaben 0,9125 Grm. schwefelsaurer Baryterde.
- 3) 2,3885 Grm. gaben 0,565 Grm. schwefelsaurer Baryterde.
- 4) 2,909 Grm. gaben 0,664 Grm. schwefelsaurer Baryterde.
- 5) 1,9935 Grm. gaben 0,470 Grm. schwefelsaurer Baryterde.

Dies entspricht folgenden Procenten von Salpetersäure:

I.	II.	III.	IV.	V.
12,54	11,14	10,98	10,59	10,94.

Das Mittel aus diesen Bestimmungen ist 11,23 Proc. Salpetersäure, in welcher 8,29 Sauerstoff enthalten sind.

Das Salz besteht also aus:

Quecksilberoxydul	43,55
Quecksilberoxyd	44,76
Salpetersäure	11,23
	99,54.

Die Sauerstoffmengen in den drei Bestandtheilen verhalten sich wie 1 : 2 : 5; und die der Basen zu der Säure wie 3 : 5. Die Zusammensetzung des Salzes kann wohl am besten durch die chemische Formel



ausgedrückt werden. Die hiernach berechnete Zusammensetzung im Hundert ist:

Quecksilberoxydul	43,57
Quecksilberoxyd	45,22
Salpetersäure	11,21
	100,00.

Schwefelsaures Quecksilberoxydul-Oxyd.

Durch das salpetersaure Quecksilberoxydul-Oxyd können andere basische Quecksilbersalze dargestellt werden, welche Oxydul und Oxyd enthalten.

Wird das salpetersaure Salz mit einem Ueberschuss einer concentrirten Auflösung von schwefelsaurem Natron schwach erhitzt, nicht aber damit gekocht, so löst sich salpetersaures Natron auf, und es bildet sich ein dem salpetersauren entsprechendes schwefelsaures Salz.

Dieses Salz hat eine ähnliche Farbe wie das analoge salpetersaure Salz. Es ist unlöslich im kalten Wasser, und kann vollkommen durch dasselbe ausgewaschen werden. Auch durch's Kochen mit Wasser wird es nicht zersetzt. Es enthält, völlig ausgewaschen, keine Spur von Salpetersäure, auch kein chemisch gebundenes Wasser.

Es wird schon in der Kälte durch Chlorwasserstoff-säure zerlegt, welche daraus Quecksilberchlorür abscheidet. In der von demselben getrennten Flüssigkeit giebt Schwefelwasserstoffgas einen bedeutenden Niederschlag von Schwefelquecksilber, und eine Auflösung von Chlorbaryum eine Fällung von schwefelsaurer Baryterde.

Die Analyse des Salzes geschah auf diese Weise, daß zuerst das Oxydul durch sehr verdünnte Chlorwasserstoffsäure als Quecksilberchlorür abgeschieden, darauf durch Chlorbaryum die Schwefelsäure als schwefelsaure Baryterde bestimmt, und endlich durch Schwefelwasserstoffgas das Quecksilberoxyd als Schwefelquecksilber gefällt wurde. — Die Resultate von drei angestellten Untersuchungen waren folgende:

I. 0,7185 Grm. gaben 0,361 Grm. Chlorür; 0,3615 Grm. Schwefelquecksilber und 0,179 Grm. schwefelsauren Baryt.

II. 0,8725 Grm. gaben 0,436 Grm. Chlorür; 0,439 Grm. Schwefelquecksilber und 0,2185 Grm. schwefelsaure Baryterde.

III. 0,987 Grm. gaben 0,4965 Grm. Quecksilberchlorür und 0,4905 Grm. Schwefelquecksilber.

Das angewandte Salz war vor der Untersuchung bei 100° C. getrocknet worden.

Die Zusammensetzung des Salzes im Hundert ist hier-nach folgende:

	I.	II.	III.
Quecksilberoxydul	44,45	44,21	44,50
Quecksilberoxyd	46,84	46,84	46,26
Schwefelsäure	8,56	8,60	
	99,96	99,65.	

Man ersieht aus diesen Untersuchungen, dass das Salz gegen ein Atom des Oxyduls zwei des Oxyds ent-hält, und dass seine Zusammensetzung durch die chemi-sche Formel $Hg^3S + Hg^2S$ ausgedrückt werden könne. Die nach dieser Formel berechnete Zusammensetzung im Hundert ist:

Quecksilberoxydul	44,88
Quecksilberoxyd	46,58
Schwefelsäure	8,54
	100,00.

Die Zersetzung des salpetersauren Salzes durch schwe-felsaures Natron ist also eine ganz einfache, indem hier-bei eben so viel Atome Schwefelsäure sich mit den Oxy-den des Quecksilbers verbunden haben, als Atome Sal-petersäure als salpetersaures Natron ausgetreten sind.

Das basisch schwefelsaure Quecksilberoxyd, welches in dem Salze mit basisch schwefelsaurem Quecksilber-oxydul verbunden ist, ist von anderer Zusammensetzung als das bisher allein bekannte basisch schwefelsaure Queck-silberoxyd, das durch Behandlung des neutralen Salzes mit Wasser entsteht, und das den Namen *Turpethum minerale* erhalten hat. Dieses hat bekanntlich die Zusam-mensetzung Hg^3S .

Man ist noch ziemlich allgemein der Meinung, dass bei der Zersetzung des neutralen schwefelsauren Quecksilberoxyds vermittelst des Wassers dasselbe in ein basisches und in ein saures Salz verwandelt werde. Indessen schon H. Rose hat gezeigt, dass die Existenz eines solchen sauren Salzes durchaus nicht erwiesen ist, und dass das Wasser bei dieser Zersetzung in sofern wirke, als es als Base auftritt, und das Quecksilberoxyd, das schwach basische Eigenschaften hat, als basisches Salz ausscheidet ¹). Ich habe hierüber einige Versuche angestellt, welche diese Ansicht bestätigen.

Neutrales schwefelsaures Quecksilberoxyd wurde vermittelst kalten Wassers durch längere Einwirkung vollkommen zersetzt. Die vom Turpethum minerale abfiltrirte Flüssigkeit wurde bei sehr gelinder Hitze abgedampft. Es schied sich ein weisses krystallinisches Salz aus, das von der Mutterlauge nur durch fleissiges Pressen zwischen Löschpapier getrennt wurde.

0,492 Grm. des getrockneten Salzes bei 100° getrocknet, dann in Wasser aufgelöst, zu welchem Chlorwasserstoffsäure gesetzt worden war, gaben vermittelst Chlorbaryums 0,4015 Grm. schwefelsaurer Baryerde. Dies entspricht 28,04 Proc. Schwefelsäure im Salze.

Es ist dies ein wenig Schwefelsäure mehr als der Berechnung nach im neutralen Salze enthalten ist. Wenn man aber bedenkt, dass man es von der anhängenden Schwefelsäure nur durch Pressen zwischen Löschpapier reinigen konnte, so wird man diesen kleinen Ueberschuss erklärlich finden.

Eine zweite, weit grössere Menge vom schwefelsauren Quecksilberoxyde wurde durch kochendes Wasser zersetzt. Das Salz wurde mit dem Wasser 24 Stunden hindurch bei erhöhter Temperatur in Berührung gelassen. Nach dem Filtriren und Abdampfen der filtrirten Flüssigkeit setzte sich aus derselben, während sie noch

1) Poggendorff's Annalen, Bd. 48, S. 463.

ziemlich heiss war, eine bedeutende Menge von einem schön gelben Turpeth ab, der in vielem heissen Wasser auflöslich zu seyn scheint. Bei einer damit angestellten Untersuchung zeigte es ganz die Zusammensetzung des gewöhnlichen Turpeths, indem 1,3025 Grm. desselben nach der Auflösung in verdünnter Chlorwasserstoffsäure 0,436 Grm. schwefelsaurer Baryerde vermittelst Chlorbaryum gaben, was 11,5 Proc. Schwefelsäure entspricht, welche Menge sehr nahe der kommt, welche der Berechnung nach im Turpeth enthalten ist.

Die vom Turpeth getrennte Flüssigkeit wurde weiter abgedampft, bis sich nach dem Erkalten eine bedeutende Menge des weissen Salzes in glänzenden Schuppen ausgeschieden hatte, das von der Mutterlauge wiederum durch fleissiges Pressen zwischen Löschpapier befreit wurde. 1,690 Grm. des getrockneten Salzes gaben, in verdünnter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, vermittelst Chlorbaryums 1,368 Grm. schwefelsaurer Baryerde; die davon getrennte Flüssigkeit vermittelst Schwefelwasserstoffgas 1,2955 Grm. Schwefelquecksilber. Die Zusammensetzung des untersuchten Salzes ist hiernach im Hundert:

Schwefelsäure	27,82
Quecksilberoxyd	71,37
	99,19

welche Zusammensetzung sehr nahe der der berechneten des neutralen schwefelsauren Quecksilberoxyds kommt.

Aus diesen Versuchen folgt unzweideutig, dass bei der Zersetzung des schwefelsauren Quecksilberoxyds vermittelst des Wassers nicht ein saures schwefelsaures Quecksilberoxyd entstehe, sondern durch Abdampfen der vom erhaltenen basischen Salze getrennten Flüssigkeit nur neutrales Salz und freie Schwefelsäure erhalten wird.

Eine andere Frage indessen ist die, ob bei der Zersetzung des neutralen Salzes vermittelst des Wassers die ganze Menge vom ersteren in basisches Salz und in freie

Säure zersetzt werde, oder ob die Menge des neutralen Salzes, die durch Abdampfen erhalten wird, der Zersetzung durch Wasser entgangen ist. Da das basisch schwefelsaure Quecksilberoxyd in Wasser etwas auflöslich ist, so ist es wohl möglich, dass bei Gegenwart von einer grossen Menge Wasser eine gänzliche Zersetzung des neutralen Salzes in ein basisches und in freie Säure stattfinde, und dass nur bei einer grossen Concentration, und bei Mangel an Wasser neutrales Salz erzeugt werde. Wir wissen, dass andere, vermittelst der Zersetzung durch Wasser aus neutralen Verbindungen entstandene basische Salze, wie z. B. das basisch salpetersaure Wismuthoxyd, leicht in vielem Wasser auflöslich sind.

Phosphorsaures Quecksilberoxydul-Oxyd.

Dieses Salz entsteht durch Zersetzung des salpetersauren Quecksilberoxydul-Oxyds mit einer concentrirten Lösung von phosphorsaurem Natron ($\text{Na}^2\text{P} + \text{H}_2\text{O}$). Erstes Salz muss im gepulverten Zustande mit der Auflösung von letzterem übergossen werden; es ändert dabei schon in der Kälte seine Farbe, und wird dunkler gelb. Man erhitzt es darauf schwach, aber nicht bis zum Kochen, und süsst es sehr lange mit kaltem Wasser aus. Es ist schwer zu sehen, wann die beiden Salze sich gegenseitig ganz zersetzt haben, weil das salpetersaure Salz und das entstandene phosphorsaure beide eine gelbe Farbe haben; nur ist letzteres dunkler als erstes.

Das entstandene phosphorsaure Quecksilberoxydul-Oxyd wird auf der Oberfläche an der Luft schwärzlich, besonders im feuchten Zustande. Es enthält keine Salpetersäure, auch konnte bei der Untersuchung nicht Natron darin gefunden werden. Denn glüht man es stark, so bleibt nur Phosphorsäure zurück. Mengt man es mit kohlensaurer Baryerde, glüht das Gemenge und behandelt die geglühte Masse mit Wasser, so zieht Wasser aus der geglühten Masse nicht kohlensaures Natron aus.

Mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure behandelt, wird das Salz weifs und verwandelt sich in Quecksilberchlorür; die davon filtrirte Flüssigkeit enthält Quecksilberoxyd und giebt mit Schwefelwasserstoffgas Schwefelquecksilber. Löst man das Salz in Salpetersäure auf, fällt aus der Auflösung alles Quecksilber vermittelst Schwefelwasserstoffgas, und befreit man die abfiltrirte Flüssigkeit sorgfältig von jeder Spur von Schwefelwasserstoff, so erhält man in ihr nach der Neutralisation mit Ammoniak durch Hinzufügung von salpetersaurer Silberoxydauflösung einen gelben Niederschlag von phosphorsaurem Silberoxyd.

Die Zersetzung des salpetersauren Quecksilberoxydul-Oxyds durch phosphorsaures Natron geschieht auf eine andere Weise als durch schwefelsaures Natron. Bei letzterer Zersetzung bleibt die ganze Menge des Oxyds und des Oxyduls ungelöst, und geht in die Zusammensetzung des entstandenen unlöslichen schwefelsauren Salzes; bei der Zersetzung des salpetersauren Salzes aber durch phosphorsaures Natron wird ein Theil Quecksilberoxyd ausgeschieden, und löst sich mit dem Ueberschuss des phosphorsauren und mit dem salpetersauren Natron auf.

Das Salz enthält Wasser, welches sich aus ihm nicht bei 100° verflüchtigen lässt, sondern erst bei einer Temperatur, bei welcher das Salz sich vollständig zersetzt.

Die Analysen des Salzes gaben mir leider nicht übereinstimmende Resultate, wenigstens nicht, wenn ein Salz von verschiedenen Bereitungen zur Untersuchung angewandt wurde.

Zur Untersuchung wurde das bei 100° getrocknete Salz zuerst mit sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure behandelt, um das Oxydul als Chlorür abzuscheiden; in der getrennten Flüssigkeit wurde das aufgelöste Oxyd durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelquecksilber gefällt. — Zur Bestimmung der Phosphorsäure wurde das Salz im feingeriebenen Zustande mit einer gewogenen

Menge von frisch gebrühtem und feingepulvertem Bleioxyd gemengt, und damit gebrüht. Der Gewichtsüberschuss, den das Bleioxyd erhielt, bestand in Phosphorsäure.

Die Resultate der Analyse des Salzes von einer Bereitung waren folgende:

	I.	II.	III.
Quecksilberoxydul	44,56	44,92	44,67
Quecksilberoxyd	45,15	44,65	44,73.

Die Mengen der erhaltenen Phosphorsäure in Procenten waren in vier Versuchen, als ein phosphorsaures Salz von derselben Bereitung angewandt wurde, folgende:

	I.	II.	III.	IV.
	4,56	4,72	4,27	4,67.

Das Mittel aus diesen Versuchen ist:

	Sauerstoff.	
Quecksilberoxydul	44,72	1,70
Quecksilberoxyd	44,84	3,28
Phosphorsäure	4,55	2,55
Wasser (als Verlust)	5,89	5,23
	<hr/>	
	100,00.	

Obgleich diese Resultate sehr wohl übereinstimmen, so weichen sie, wenigstens hinsichtlich des Phosphorsäuregehaltes, sehr von denen ab, die ich bei der Analyse des Salzes, welches zu einer andern Zeit bereitet worden war, erhielt.

Ich erhielt, übereinstimmend mit den früheren Versuchen:

Quecksilberoxydul 44,25

Quecksilberoxyd 44,64;

hingegen Phosphorsäure in zwei Versuchen:

10,04 und 10,09 Procent.

Bei der Untersuchung des Salzes von einer dritten Bereitung erhielt ich an Phosphorsäure in Procenten: 9,48 und 9,61 Procent.

In dem Salze dieser beiden Bereitungen musste der Wassergehalt im Salze ein sehr geringer gewesen seyn.

Die Menge des Quecksilberoxyds, welche aus dem salpetersauren Salze ausgeschieden wird, wenn es durch phosphorsaures Natron in phosphorsaures Salz verwandelt wird, kann nicht sehr bedeutend seyn, wie dies aus den so eben angeführten Analysen hervorgeht. In dem salpetersauren und schwefelsauren Salze ist der Sauerstoffgehalt des Oxyduls gerade halb so gross wie der des Oxyds; in dem phosphorsauren Salze ist dies nicht ganz der Fall; der Sauerstoff des Oxyduls verhält sich in demselben zu dem des Oxyds wie 1 : 1,9.

Ich habe indessen auch unmittelbar die Menge des Quecksilberoxyds zu bestimmen gesucht, die bei der Zersetzung des salpetersauren Salzes ausgeschieden wird. 13,281 Grm. des salpetersauren Salzes gaben bei der Zersetzung durch phosphorsaures Natron 12,9525 Grm. des phosphorsauren Salzes. Jene enthalten 6,006 Grm. Quecksilberoxyd, dies, nach dem Mittel aus den drei Versuchen, die ich im Vorhergehenden angeführt habe, 5,208 Grm. Es waren also 0,198 Grm. Oxyd ausgeschieden worden. Unmittelbar indessen, als ich das ausgeschiedene Oxyd durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelquecksilber fällte, erhielt ich mehr, nämlich 0,283 Grm. Oxyd.

Da ich so verschiedene Mengen von Phosphorsäure erhielt, wenn das Salz von verschiedenen Bereitungen der Untersuchung unterworfen wurde, so wage ich nicht, eine Ansicht über die Zusammensetzung desselben und über die Art der Zersetzung, welche bei der Darstellung desselben stattfindet, aufzustellen. Ich wage dies um so weniger, als ich gegenwärtig, aus Mangel an Zeit, nicht im Stande bin, die Versuche, auf verschiedene Weise abgeändert, wiederholen zu können.

Wird das salpetersaure Quecksilberoxydul-Oxyd durch eine Auflösung von pyrophosphorsaurem Natron (Neutrales phosphorsaures Natron nach Berzelius) behandelt, so wird es schnell in der Kälte zersetzt. Es entsteht ein Salz, das eine dunklere Farbe als die andern Doppelsalze hat. Die vom entstandenen Salze getrennte Flüssigkeit enthält viel Quecksilberoxydul, aber nur wenig Quecksilberoxyd.

Das erhaltene Salz wird sehr leicht, schon durch Auswaschen mit kochendem Wasser zersetzt. Es bildet sich dadurch metallisches Quecksilber.

Oxalsaures Quecksilberoxydul-Oxyd.

Das salpetersaure Salz wurde mit einer Auflösung von neutralem oxalsaurem Kali behandelt. In der Kälte scheint keine Zersetzung zu erfolgen, aber sie tritt schon ein bei einer Temperatur zwischen 30° bis 50°. — Die vom entstandenen Salze getrennte Flüssigkeit enthält weder Quecksilberoxydul noch Quecksilberoxyd.

Das erhaltene Salz ist frei von Salpetersäure, hat eine braunrothe Farbe, wird aber sehr leicht, schon bei einer Temperatur, die weit unter der Kochhitze des Wassers ist, zerlegt, und in eine graubraune Masse verwandelt, die viel metallisches Quecksilber enthält. Das Doppelsalz erleidet diese Zersetzung viel früher sowohl als das oxalsaure Quecksilberoxydul, als auch das oxalsaure Quecksilberoxyd.

**V. Beiträge zur Kenntniss der Lithionsalze;
von C. Rammelsberg.**

(Der K. Academie der Wissenschaften vorgelegt.)

Für die analytische Bestimmung von Lithion und Natron, wenn beide, wie es gewöhnlich der Fall ist, zusammen vorkommen, giebt es bekanntlich kein anderes Mittel als die Ausfällung des ersten in der Form von phosphorsaurem Natron-Lithion, oder die von Richter zuerst in der Chemie angewandte arithmetische Methode der indirekten Analyse. Beide Verfahrungsarten sind ohne Zweifel unvollkommen, die erste insbesondere, wie aus den weiterhin zu erwähnenden Versuchen sich ergiebt, und auch die Methode der Rechnung setzt, bei dem nicht sehr großen Unterschiede in den Atomgewichten beider Körper, eine Genauigkeit in den analytischen Operationen voraus, wie sie bei Mineraluntersuchungen, wobei jene Alkalien erst ganz zuletzt zur Bestimmung kommen, oft nicht zu erreichen ist.

Die nachfolgenden Versuche wurden in der Absicht unternommen, eine directe Scheidungsmethode beider Basen aus einigen ihrer Salze aufzusuchen. Dies ist nun bis zu einem gewissen Grade gelungen, und halte ich die gemachten Beobachtungen, da sie außerdem mehrere bisher noch unbekannte Lithionsalze betreffen, der Aufmerksamkeit nicht ganz unwerth.

Oxalsaures Lithion.

Von diesem Salze weiß man aus den früheren Untersuchungen nur, dass es eine undeutlich krystallisierte Salzmasse bildet, leicht in Wasser löslich ist, und dass ein saures schwerlösliches, in kleinen durchsichtigen Kry stallen anschließendes Salz existirt.

a) *Neutrales oxalsaures Lithion* wurde durch Auflösen von kohlensaurem Lithion in Oxalsäure bis zur Neutralisation erhalten. Beim Abdampfen setzt es sich in Form einer körnig krystallinischen Salzkruste ab. 1 Th. dieses Salzes löst sich in 13 Th. Wasser von 10° ; es ist folglich nicht gerade leichtlöslich zu nennen. Es ist luftbeständig, erleidet auch über Schwefelsäure keinen Gewichtsverlust, verliert aber bis 200° etwa die Hälfte seines Wassergehalts (in einem Versuche 4,36 Proc.). In stärkerer Hitze zersetzt es sich, schmilzt, und liefert ein Gemenge von kohlensaurem Lithion und etwas Kohle.

1,17 Grm. gaben beim Glühen 0,785 kohlensaures Lithion = 0,31086 Lithion = 26,57 Proc. Danach ist das Salz $2\text{LiC} + \text{H}$, und muss enthalten:

Lithion	26,27
Oxalsäure	65,54
Wasser	8,19
	100.

b) *Zweifach oxalsaures Lithion* wurde dargestellt, indem die Auflösung des neutralen Salzes mit einer gleichen Menge Oxalsäure vermischt wurde. Beim Abdampfen erhielt man das Salz in ziemlich großen, durchsichtigen, tafelförmigen Krystallen, welche allem Anschein nach zum 2- und 1gliedrigen System gehören, aber eine sehr ungleiche und unsymmetrische Flächenbildung besitzen. Sie sind luftbeständig und lösen sich in 14,8 Th. Wasser von 10° auf. Bis 200° verlieren sie ihren Wassergehalt (24,4 Proc. in einem Versuch, 24,12 Proc. in einem anderen), und verhalten sich dann wie das neutrale Salz.

- I. 1,5 Grm. hinterliessen nach dem Glühen 0,478 kohlensaures Lithion = 0,189288 Lithion.
- II. 2,172 Grm., nach dem Erhitzen bis 200° mit Schwefelsäure abgedampft, gaben 1,117 schwefelsaures Lithion = 0,2955 Lithion.

III. 0,889 Grm., mit Ammoniak und Chlorcalcium gefällt, lieferten 0,792 kohlensauren Kalk, entsprechend 0,56849 Oxalsäure.

Dieses gibt für 100 Theile:

	I.	II.	III.
Lithion	12,62	13,61	
Oxalsäure			63,95

Danach ist das Salz $\text{LiC}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, und muss enthalten:

Lithion	12,72
Oxalsäure	63,48
Wasser	23,80
100.	

In dem bis 200° erhitzten Salze, welches 24,12 Proc. verloren hatte, fand ich nur 56,34 Proc. Oxalsäure, so dass also bei jener Temperatur ein Theil der Säure sich verflüchtigt, dagegen ein Theil Wasser zurückgehalten wird.

Das Verhalten der oxalsauren Salze von Lithion und Natron zu Wasser und Alkohol ist so analog, dass sie zur Trennung beider Basen nicht anwendbar sind.

Kohlensaures Lithion.

Bekanntlich löst sich dieses Salz in kohlensaurem Wasser leichter auf als in reinem. Ich habe mich überzeugt, dass das Salz, welches aus einer solchen Auflösung bei freiwilligem Verdunsten sich absetzt, neutrales ist, welches etwas Wasser mechanisch einschliesst, nicht aber chemisch gebunden enthält.

Unterschwefelsaures Lithion.

Es wurde durch wechselseitige Zerlegung von schwefelsaurem Lithion und unterschwefelsaurem Baryt dargestellt. Unter dem Exsiccator über Schwefelsäure verdunstet, gab die Lösung zuletzt ein undeutlich krystallisir-

tes Salz, welches sich in Wasser leicht auflöst, und bei längerem Aufbewahren an der Luft feucht wird. Es ist gleich dem Natronsalze in Alkohol nicht unauflöslich. Schon im Wasserbade verliert es einen großen Theil seines Krystallwassers.

0,972 Grm. gaben beim Glühen schweflige Säure und 0,525 schwefelsaures Lithion = 0,1389 Lithion = 14,29 Proc., wonach das Salz 2 At. Wasser enthält, da $\text{LiS} + 2\text{H}$ erfordert:

Lithion	13,79
Unterschwefelsäure	69,01
Wasser	17,20
	100.

Da die gepulverte Probe vor der Analyse über Schwefelsäure kurze Zeit getrocknet war, so hatte sie ohne Zweifel dabei etwas Wasser verloren.

Essigsäures Lithion.

Durch Auflösen von kohlensaurem Lithion in Essigsäure und Abdampfen zur Trockne im Wasserbade dargestellt.

Da die sonstigen Eigenschaften dieses Salzes bekannt sind, so führe ich bloß das Resultat einer Analyse an.

1,047 Grm. wurden geäugt, die kohlige Masse mit Wasser ausgekocht, und nach dem Abdampfen 0,435 kohlensaures Lithion = 0,181738 Lithion = 17,36 Proc. erhalten. Dies beweist, dass das Salz $\text{LiA} + 2\text{H}$ ist und enthalten muss:

Lithion	17,30
Essigsäure	61,13
Wasser	21,57
	100.

Ameisensaures Lithion.

Durch Zersetzung von schwefelsaurem Lithion und ameisensaurem Baryt erhalten. Es bildet kleine nadelförmige Krystalle, welche an der Luft feucht werden, und gleich dem Natronsalze in Wasser leicht, in Alkohol etwas auflöslich sind. Ueber Schwefelsäure verändern sie sich nicht, bei $150-170^{\circ}$ aber verlieren sie ihren ganzen Wassergehalt und werden undurchsichtig.

1,36 Grm. verloren bis 170° 0,353. Der Rest wurde geglüht, mit Wasser ausgelaugt, und gab 0,702 kohlen-saures Lithion = 0,27715 Lithion. In 100 Th. also:

	Li F + 2H.	
Lithion	20,38	20,78
Ameisensäure		53,29
Wasser	25,95	25,93
100.		

Jodsäures Lithion.

Ich habe dieses Salz schon früher dargestellt und einige seiner Eigenschaften beschrieben ¹). Aus der Auflösung von kohlen-saurem Lithion in Jodsäure setzt es sich beim Verdunsten in Gestalt einer Krystallkruste ab; es löst sich in 2 Th. Wasser auf, nicht aber in Alkohol, worin es dem Natronsalze gleicht. Beim Erhitzen schmilzt es, giebt Sauerstoffgas und Jod, und hinterläßt ein Gemenge von Lithion und Jodlithium. Es ist wasserfrei, und enthält 7,98 Lithion gegen 92,02 Jodsäure.

Ueberjodsäures Lithion.

Löst man kohlen-saures Lithion bis zur Sättigung in Ueberjodsäure auf, so erhält man beim Verdunsten kleine undeutliche Krystalle der Verbindung. Dieselben sind in Wasser ziemlich leicht auflöslich. Mit starkem Alkohol übergossen, erleiden sie eine Zersetzung, denn nach

1) Poggendorff's Annalen, Bd. 44, S. 555.

mehreren Tagen ist die über dem Salze stehende Flüssigkeit gelb gefärbt, und hat einen ätherartigen Geruch angenommen (ähnlich verhält sich neutrales überjodsaurer Natron), aber selbst beim Erhitzen löst sich der Rest im Alkohol nicht auf. Mit Schwefelsäure erhitzt, zersetzt es sich erst beim Kochpunkt der Säure unter Jodentwicklung. Beim Glühen entweichen Jod und Sauerstoffgas, und es bleibt, wenn dies einige Zeit gedauert hat, ein Rückstand, welcher jodsaurer Lithion und Jodlithium enthält.

Jodlithium.

Nur durch längeres Stehen über Schwefelsäure erhält man nadelförmige Krystalle, welche von freiem Jod theilweise gelb gefärbt sind, und an der Luft äußerst schnell zerfließen.

3,102 Grm. derselben lieferten 0,897 schwefelsaures Lithion = 0,2373 Lithion = 7,64 Proc., welche 70,32 Proc. Jodlithium bilden. Hieraus folgt, dass das krystallisierte Salz $\text{LiJ} + 6\text{H}$ ist, und enthalten muss:

Jodlithium	71,10
Wasser	28,90
100.	

Bromsaures Lithion.

Auch dieses Salz habe ich früher schon beschrieben¹⁾. Es ist zerfließlich, nadelförmig krystallisirend, und verwittert bei längeren Aufbewahren über Schwefelsäure.

Salpetersaures Lithion.

Verdampft man die Auflösung im Wasserbade, so erhält man es als ein krystallinisches Pulver. Es ist sehr zerfließlich, und löst sich in Alkohol sehr leicht auf (vielleicht als das Natronsalz).

1) Poggendorff's Annalen, Bd. 55, S. 63.

1,338 Grm., mit Schwefelsäure abgedampft, gaben 1,063 schwefelsaures Lithion = 0,281269 Lithion = 21,02 Proc. Es ist demnach wasserfreies LiN , welches enthalten muss:

Lithion	21,03
Salpetersäure	78,97
	100.

Chlorlithium.

Löst man Chlorlithium in starkem Alkohol auf, und lässt das Ganze unter dem Exsiccator über Schwefelsäure stehen, so bilden sich undeutliche, leicht zerfließliche Krystalle, welche kein Alkoholat, sondern ein Hydrat mit dem halben Wassergehalt des schon bekannten sind.

I. 2,34 hinterliessen beim starken Erhitzen 1,628 Chlorlithium.

II. 1,332 gaben 0,935 desselben.

In 100 Th. mithin:

	I.	II.	$\text{LiCl} + 2\text{H}_2\text{O}$
Chlorlithium	69,57	70,19	69,92
Wasser			30,08
			100.

Um zu sehen, ob sich Chlornatrium und Chlorlithium nicht durch fast absoluten Alkohol trennen lassen, wurden 0,474 geschmolzenes Chlorlithium und 0,707 geschmolzenes und dann gepulvertes reines Chlornatrium mit Alkohol von 98 Proc. mehrere Tage in einem verschlossenen Gefäße hingestellt, und oft umgeschüttelt. Der mit Alkohol etwas ausgewaschene Rückstand betrug 0,658, und bestand aus Chlornatrium. Es hatten sich folglich 0,049 Chlornatrium aufgelöst, so dass eine scharfe Trennung auf diese Weise nicht ausführbar war.

Trennung von Lithion und Natron.

Später habe ich ein Gemenge von Alkohol und Aether zur Trennung von Chlornatrium und Chlorlithium ange-

wandt, und dabei Resultate erhalten, mit denen man wohl zufrieden seyn kann.

Behandelt man wasserfreies Chlorlithium mit gewöhnlichem Aether, so erhält man zwei Flüssigkeitsschichten, welche sich nicht vermischen; eine obere leichtere, Aether, der nur eine sehr geringe Menge Lithionsalz enthält, und eine schwerere, welche eine concentrirte Auflösung von Chlorlithium in Wasser ist, welches der Aether enthielt. Der größte Theil des Lithionsalzes bleibt aber natürlich ungelöst.

Dagegen wird Chlorlithium, selbst wenn es zuvor geschmolzen war, von einem Gemenge von gleichen Theilen wasserfreiem Alkohol und Aether vollständig aufgelöst, während nur eine Spur Chlornatrium dem Lithionsalze folgt.

0,977 Grm. reines, stark erhitztes Chlornatrium und eine unbestimmte Menge Chlorlithium wurden mit jenem Gemenge übergossen, und einige Tage unter öfterem Umschütteln hingestellt. Nach dem Filtriren und Auswaschen mit Aetheralkohol blieben 0,964 Chlornatrium zurück. Von 100 Th. dieses Salzes waren also 98,67 Th. wieder erhalten.

Diese Methode habe ich nun bei den später zu erwähnenden Analysen des phosphorsauren Natronlithions oft angewandt, und das Chlornatrium immer frei von Lithion erhalten. In Mineralien, wo die Menge beider Alkalien gewöhnlich nicht sehr bedeutend ist, wird der Fehler so klein, daß er auf das Resultat gewifs ohne Einfluß ist.

Phosphorsaures Natronlithion.

Unstreitig ist von allen Lithionsalzen dies eins der interessantesten, weil es durch seine Schwerlöslichkeit ein Mittel zur Entdeckung des Lithions ist, wo andere nicht mehr ausreichen. Berzelius hat zuerst diese Verbindung beschrieben, und die Art und Weise, sie aus lithion-

haltigen Flüssigkeiten niederzuschlagen, angegeben ¹⁾). Er analysirte sie durch Glühen mit kohlensaurem Kalk, und erhielt von 100 Th. 77,333 kohlensaures Alkali, welches etwa 90 Th. Chlormetall lieferte, woraus wasserfreier Alkohol das Chlorlithium auszog und 44,45 Chlornatrium zurückliess. Hieraus schloß er, das Salz bestehe aus gleichen Atomen neutralem phosphorsauren Natron und neutralem phosphorsauren Lithion $\text{Na}^2\text{P} + \text{Li}^2\text{P}$, dessen Zusammensetzung seyn würde:

Phosphorsäure	60,97
Natron	26,71
Lithion	12,32
	100.

Ich habe durch ziemlich zahlreiche Versuche auszumitteln gesucht, in wie weit dieses Doppelsalz eigentlich zur quantitativen Bestimmung des Lithions tauglich, und ob seine Zusammensetzung unter allen Umständen die von Berzelius angegebene sey.

Zu dem ersten Zweck wurden genau gewogene Mengen Lithionsalz unter den nöthigen Vorsichtsmafsregeln in das Doppelsalz verwandelt und dessen Menge bestimmt. Theils wurde Chlorlithium, aus kohlensaurem Lithion dargestellt, theils schwefelsaures Lithion, beide im geglühten Zustande, angewandt. Da das Chlorlithium so leicht Feuchtigkeit anzieht, was beim Wägen hinderlich ist, so habe ich später geradezu kohlensaures Lithion genommen, und dies erst in verdünnter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst.

Zur Umwandlung in das Doppelsalz diente entweder ein Gemenge von kohlensaurem und gewöhnlichem, aber ganz reinem, phosphorsaurem Natron, oder statt des letzteren, glasige Phosphorsäure ²⁾). Das Abdampfen

1) Untersuchung des Wassers von Karlsbad etc.; in Poggendorff's Annalen, Bd. 4 S. 245.

2) Leider ist dieselbe fast immer kalkhaltig, ein Umstand, auf den

der alkalischen Flüssigkeit geschah in einer Platinschale, und wurde bis zur vollkommenen Trockne fortgesetzt, worauf die Masse mit kaltem Wasser aufgeweicht und das Doppelsalz auf dem Filtrum mit eben solchem ausgewaschen wurde. Das Filtrat wurde von Neuem abgedampft, und gab dann stets noch eine mehr oder minder grosse Menge des Salzes bei nachherigem Behandeln der Masse mit Wasser. Gewöhnlich wurde dies noch ein oder zwei Mal wiederholt, und da in allen Fällen immer noch etwas Doppelsalz erhalten wurde, so liess sich hieraus schon schliessen, dass diese Bestimmungsmethode des Lithions für quantitative Zwecke nicht anwendbar seyn könne.

Wenn die Verbindung $=\text{Na}^2\text{P} + \text{Li}^2\text{P}$ ist, so müssen 100 Chlorlithium 280 Th. derselben liefern.

Im Nachstehenden sind die wirklich erhaltenen Mengen angegeben.

a) Mit phosphorsaurem und kohlensaurem Natron.

I.	124,3	(1,446 LiCl	= 1,798)
II.	95,4	(2,563 -	= 2,446)
III.	122,2	(3,589 -	= 4,387)
IV.	143,6	(2,604 - ¹)	= 3,739)
V.	89,0	(2,073 - ²)	= 1,845).

b) Mit Phosphorsäure und kohlensaurem Natron.

VI.	97,1	(4,249 LiCl	= 4,127)
VII.	92,8	(3,84 - ³)	= 3,563).

Hieraus ergiebt sich nun zunächst, dass die Menge des phosphorsauren Natronlithions, welche man aus ei-

mich Hr. Prof. Otto in Braunschweig aufmerksam machte, und den ich vollkommen bestätigt fand.

Als Aeq. des angewandten 2,267 LiCl.

2) Aeq. des angewandten 2,702 LiS.

3) Aeq. des angewandten 3,344 LiC.

nem Lithionsalze erhält, in jedem Versuche eine andere ist, und ferner, dass sie außerordentlich weit von denjenigen Menge entfernt bleibt, welche erhalten werden muss, wenn das Salz $= \text{Na}^2 \text{P} + \text{Li}^2 \text{P}$ ist.

Um diesen letzten Punkt festzustellen, überhaupt um zu ermitteln, ob das phosphorsaure Natronlithion unter allen Umständen dieselbe Zusammensetzung habe, wurden die bei den erwähnten Versuchen erhaltenen Proben analysirt, was folgendermassen geschah.

Das Salz wurde gechlüht, wobei es nur unbedeutend, oft fast gar nichts an Gewicht verliert, also wasserfrei ist. Alsdann löste man es in Chlorwasserstoffsäure auf, und schlug durch ein Gemisch aus Chlorcalcium und Ammoniak die Phosphorsäure nieder. Der Niederschlag war stets $\text{Ca}^3 \text{P}$, wie die Zerlegung durch Schwefelsäure zeigte. Die mittelst Oxalsäure vom Kalk befreite Flüssigkeit wurde abgedampft, die nach dem Verflüchtigen des Salmiaks bleibenden Chloride wurden gewogen, mit einer Mischung aus Alkohol und Aether übergossen, und in einem luftdicht verschlossenen Gefäse einige Tage hingestellt. Das rückständige Chlornatrium wurde alsdann auf ein gewogenes Filtrum gebracht und sein Gewicht nach scharfem Trocknen bestimmt, wodurch sich die Menge des Chlorlithiums ergab.

Folgendes sind die Resultate von sechs Analysen dieser Art:

	1.	2.	3.	(VII.)	(II.)	(III.)	(IV.)
Phosphorsäure	58,666	60,47	57,82	59,81	54,60	52,58	
Natron	7,845	7,87	13,06	15,27	26,78	28,38	
Lithion	32,155	34,36	29,12	27,08	23,16	21,89	
	98,666	102,70	100	102,16	104,54	102,85	

Der Ueberschuss röhrt davon her, dass dem phosphorsauren Kalk gewöhnlich etwas kohlensaurer Kalk beigemengt war, der nicht besonders in Abzug gebracht wurde, besonders aber davon, dass die Phosphorsäure,

wie oben bemerkt, etwas phosphorsauren Kalk enthält. Eine Correction habe ich absichtlich nicht angebracht.

Das Resultat ist nun, daß das phosphorsaure Natronlithion ein Salz von ganz variabler Mischung ist, woraus sich die ungleichen Mengen zum Theil erklären, die man bei seiner Darstellung erhält. Zur analytischen Bestimmung des Lithions ist es ganz unbrauchbar.

Merkwürdigerweise weichen aber alle Analysen außerordentlich von der von Berzelius für das Salz gefundenen ab, so daß man annehmen muß, seine Zusammensetzung könne unter sonst äußerlich gleichen Bedingungen, was seine Bildung und Abscheidung betrifft, doch eine ganz verschiedene seyn.

Sehen wir nun, in wiefern die Analysen den bestimmten chemischen Proportionen entsprechen, so sind die Sauerstoffmengen folgende:

	1.	2.	3.
Phosphorsäure	32,87	33,88	32,40
Natron	2,00	2,01	3,34
Lithion	17,82	18,95	16,14
			19,48
	4.	5.	6.
Phosphorsäure	33,51	30,59	29,46
Natron	3,90	6,85	7,26
Lithion	15,01	12,84	12,14
			19,40

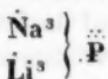
Der Sauerstoff der Basen verhält sich mithin zu dem der Phosphorsäure = 3 : 5. Das Salz ist folglich ein ganz anderes, als man bisher geglaubt hat. Und in der That, das stark geglühte phosphorsaure Natronlithion, in schwacher Salpetersäure aufgelöst, fällt die Silbersalze rein gelb; es läßt sich nicht in Pyrophosphat verwandeln, eine Probe, die ich oftmals angestellt habe.

Das Salz ist also R^3P , und Natron und Lithion sind darin ohne Zweifel isomorph, wie sie es auch in allen Fällen sind, wo sie in der Natur zusammen vorkommen, wie meine Versuche über den Amblygonit noch kürzlich

bewiesen haben. Nichts destoweniger scheint zwischen ihnen ein einfaches Verhältnis stattzufinden, wie die Analysen andeuten. Dasselbe wäre nämlich:

in I. und II.	$= 1 : 9$	$\text{Na}^3\ddot{\text{P}} + 9\text{Li}^3\ddot{\text{P}}$
in III.	$= 1 : 5$	$\text{Na}^3\ddot{\text{P}} + 5\text{Li}^3\ddot{\text{P}}$
in IV.	$= 1 : 4$	$\text{Na}^3\ddot{\text{P}} + 4\text{Li}^3\ddot{\text{P}}$
in V.	$= 1 : 2$	$\text{Na}^3\ddot{\text{P}} + 2\text{Li}^3\ddot{\text{P}}$
in VI.	$= 1 : 1\frac{1}{2}$	$2\text{Na}^3\ddot{\text{P}} + 3\text{Li}^3\ddot{\text{P}}$

Ich lege indessen auf dieses Verhältnis keinen großen Werth, da es ohne Zweifel ein ganz zufälliges ist, von Bedingungen abhängig, die sich schwerlich möchten feststellen lassen. Nur so viel ist sicher, dass das phosphorsaure Natronlithion, wie es bei meinen Versuchen sich gebildet hat, unter allen Umständen



war.

Es würde ziemlich zwecklos seyn, nach den angegebenen Resultaten zu berechnen, wie viel von dem Salze in den früher erwähnten Versuchen aus gewogenen Mengen Lithionsalz hätte erhalten werden müssen, da doch ein erneuertes Abdampfen stets die Bildung einer neuen Quantität zur Folge hatte.

VI. Versuche, das Atomgewicht des Urans zu bestimmen; von Carl Rammelsberg.

Mehrere Chemiker haben sich bemüht das Atomgewicht des Urans zu bestimmen, seit Péligot entdeckt hatte, dass das grüne Uranoxydul durch Wasserstoffgas zu Oxydul reducirt wird, und diesem Oxydul ein krystallisiertes Chlorür von interessanten Eigenschaften entspricht.

Péligot selbst hat die Zahl 750 als aus seinen Versuchen hervorgehend für das Atom des Urans angenommen, wiewohl ich bei Gelegenheit einer Arbeit über die Uranoxydulsalze ¹) darauf aufmerksam machte, daß die einzelnen Versuche dieses Chemikers Zahlen liefern, die zwischen 689 und 747,5 schwanken.

Wertheim hat später ²), durch die Analyse des krystallisierten essigsauren Uranoxyd-Natrons die Zahl 746,36 erhalten, und diese Bestimmung scheint, mit Rücksicht auf die passende Beschaffenheit des Salzes und die Einfachheit der Methode, großes Vertrauen zu verdienen.

Ebelmen erhielt aus dem oxalsauren Uranoxyd 742,875 als Atomgewicht des Urans, was dem von Wertheim gefundenen sehr nahe kommt.

Ich selbst habe mich mit diesem Gegenstande früher schon beschäftigt, und insbesondere die Reduction des Uranoxydoxyduls in Wasserstoffgas zur Bestimmung des Atomgewichts zu benutzen gesucht ³). Mehrere Umstände waren jedoch bei dieser so einfachen Methode die Ursache, daß ich in elf Versuchen Zahlen erhielt, die zwischen 580 und 736 lagen, so daß ich es aufgeben mußte, auf diesem Wege ein genaues Resultat zu erlangen.

Von Hrn. von Berzelius aufgefordert, habe ich später die Versuche in einer anderen Art fortgesetzt, deren Ergebnis in vorliegender Notiz mitgetheilt werden soll.

v. Berzelius schlug mir zwei Methoden zur Prüfung vor, nämlich 1) eine gewogene Menge Uranoxydul mit Salpetersäure und Schwefelsäure zu behandeln, und das Gewicht des schwefelsauren Uranoxyds zu bestimmen; und 2) dieselbe mit einer gleichfalls gewoge-

1) Poggendorff's Annalen, Bd. 59, S. 1.

2) Journ. für pract. Chemie, Bd. 29, S. 209.

3) A. a. O., S. 4.

nen Menge Talkerde in Salpetersäure aufzulösen, und durch Glühen in Uranoxyd-Talkerde zu verwandeln.

Die erste Methode führt einige Schwierigkeiten mit sich, die hier nicht übergangen werden dürfen. Es ist, wie ich früher schon bemerkt habe, nicht möglich, Uranoxydul, so wie es durch Reduction des Oxydoxyduls in Wasserstoffgas erhalten wird, genau zu wägen, da sich sein Gewicht fortwährend um mehrere Milligrammen vermehrt. Ferner ist die Oxydation durch Salpetersäure, welche, so wie die weitere Behandlung in einem geräumigen Platintiegel geschieht, immer von einer so lebhaften Reaction begleitet, dass ein kleiner Verlust sehr leicht erfolgt; das Abdampfen mit Schwefelsäure wird dadurch etwas beschwerlich, dass das schwefelsaure Uranoxyd, welches in der sauren Flüssigkeit unauflöslich ist, sich zu Boden setzt und leicht ein Aufstoßen der Masse bewirkt, dem man nur bei grosser Aufmerksamkeit entgeht.

In sechs Versuchen, bei denen kein sichtlicher Verlust stattgefunden hatte, lieferten 100 Th. Uranoxydul die nachstehenden Mengen schwefelsauren Uranoxyds (im schwach gebrühten Zustande, wobei sein Gewicht ziemlich constant bleibt), woraus sich für das Uran das beigefügte Atomgewicht ergeben würde:

I.	135,76	= 740,545
II.	136,094	= 732,77
III.	139,45	= 661,92
IV.	135,23	= 729,644
V.	136,304	= 727,95
VI.	136,39	= 725,95

Später habe ich auch einige Versuche mit dem Oxydoxydul in der nämlichen Art angestellt. Dasselbe war theils durch Glühen des aus Uranchlorür durch Ammoniak erhaltenen Oxydulhydrats an der Luft (VII), theils aus salpetersaurem Uranoxyd durch Erhitzen, Auswaschen mit neutraler Chlorwasserstoffsäure etc. (VIII) be-

reitet. Beide wurden in trocknem Sauerstoffgase erhitzt, änderten jedoch dadurch ihr Gewicht nicht merklich:

VII. 131,79 = 707,33

VIII. 130,174 = 752,35.

Dabei ist vorausgesetzt, dass das Oxydoxydul = $U\ddot{U}$ sey.

Die Anwendung der Talkerde scheint mir deshalb weniger geeignet, weil die Uranoxyd-Talkerde beim Glühen, selbst wenn sie überschüssige Talkerde enthält, ihr Gewicht immer um etwas vermindert, was von einer anfangenden Reduction des Oxydoxyduls herrühren muss. Bei den nachstehenden zwei Versuchen ist das auf einer Lampe mit doppeltem Luftzuge durch lebhaftes Glühen des Tiegels erhaltene Gewicht angenommen worden.

VII. 4,713 U und 0,75 Mg gab. 5,739 U = 753,757

VIII. 3,143 U und 1,192 Mg gab. 4,541 U = 662,9.

Außerdem habe ich Wertheim's Versuche an den essigsauren Doppelsalzen von Natron und Baryt wiederholt. Ich fand hierbei, dass beim Erhitzen stets Spuren des Salzes als feiner Staub entweichen, wenn die Gasentwicklung in der Masse beginnt, und dass man selbst bei Anwendung von zwei in einander gestellten Tiegeln diesem Verlust nicht ganz begegnet.

IX. 3,78 essigsaurer Uranoxyd-Natron, bei 220° getrocknet, gaben 2,55 Glührückstand, d. h. 100 Th. = 32,5397. Daraus folgt U = 743,509, d. h. um 2,85 von Wertheim's, und nur um 0,634 von Ebelmen's Zahl differirend.

Krystallisirter essigsaurer Uranoxyd-Baryt. Nach Wertheim enthält dies Salz im krystallisirten Zustande 6 At. Wasser = 9,46 Proc., welche es bei 275° vollständig verliert. Bei meinen Versuchen gab es, über Schwefelsäure getrocknet, bis 200° 1,98 Proc., und in zwei anderen Proben zwischen 150° und 200° 0,48 und 0,62 Proc. Wasser. Das Salz war in diesem Zustande wasserfrei und lieferte bei einer Analyse 14,78 Proc. Baryt, enthält also 1 At. Ba gegen 2 \ddot{U} .

100 Th. dieses Doppelsalzes hinterliessen nun beim Glühen folgende Mengen BaU^2 , woraus das beigesetzte Atomgewicht für U folgen würde:

X.	68,38	$\text{U} = 644,75$
XI.	68,757	$= 662,997$
XII.	68,136	$= 633,17$

Das Resultat dieser Versuche ist allerdings nicht sehr befriedigend, und ich bin weit entfernt zu glauben, dadurch das Atomgewicht des Urans möglichst genau ermittelt zu haben. Unter den verschiedenen Methoden sind die mittelst des essigsauren Natron-Doppelsalzes und die mittelst U oder U^2 , Salpetersäure und Schwefelsäure, jedenfalls die besten, obgleich die letztere noch dadurch etwas ungenau wird, das das schwefelsaure Uranoxyd bei wiederholtem Erhitzen (höchstens bis zum kaum sichtbaren Glühen des Tiegels), niemals *absolut* dasselbe Gewicht giebt, und leicht ein wenig Schwefelsäure verliert, so das es dann nicht mehr vollkommen auflöslich ist.

Eine ganze Reihe der gelungensten Versuche liefert Zahlen, welche zwischen 725 und 750 liegen, so dass wohl die von Wertheim und Ebelman gegebenen Bestimmungen, denen sich I und IX außerordentlich nähern, als die zuverlässigsten angesehen werden können.

VII. *Ueber das Cyaneisenkalium;*
von F. F. Runge.

Da fertiges Cyaneisenkalium, mit etwa ein Drittel Potasche gemengt, in einen rothglühenden Tiegel eingetragen, unter Abscheidung des Eisens in eisenfreies Cyankalium verwandelt wird, so hat der Hr. Prof. Liebig den schein-

bar richtigen Schluss gemacht: es bilde sich beim Glühen von Stickstoffkohle, Potasche und Eisen bloß Cyankalium, und Cyaneisenkalium entstehe erst beim Auflösen der Schmelzung in Wasser, indem nun erst eine Einwirkung auf das Eisen und seine Auflösung erfolge.

Im Kleinen mag dies der Fall seyn; im Großen ist es nicht so. Das Pulver einer regelrecht, in Eisen gemachten Schmelze von

400 Pfund Potasche,

400 Pfund Hornkohle und

10 Pfund Eisen

ist *nicht*, wie es Liebig augiebt, durch Auswaschen mit Branntwein in zwei Theile zu theilen, wovon der eine flüssige das Cyankalium in Auflösung enthalten soll und der unauflösliche Rückstand das Eisen, so dass man erst durch Vermischen und Erhitzen beider Cyaneisenkalium bekommt. Es findet vielmehr das Gegentheil statt.

Bringt man nämlich die gepulverte Schmelze in einen Trichter und gießt so lange Branntwein (oder gleiche Theile starken Brennspiritus und Wasser) auf, bis dieser nichts mehr auflöst, so hat man zwei Flüssigkeiten, eine schwere und eine leichte. Die schwere Flüssigkeit ist Potaschenauflösung; die leichte enthält nur etwas Cyankalium. Dagegen giebt der ausgewaschene schwarze Rückstand beim Auslaugen mit heißem Wasser Cyaneisenkalium, und zwar in derselben Menge, wie man es aus der Schmelze auf gewöhnlichem Wege auch erhält.

Es folgt hieraus, dass das Cyaneisenkalium (welches im Branntwein unauflöslich ist) schon fertig gebildet in der Schmelze enthalten seyn muss, und nicht erst dadurch entsteht, dass das Cyankalium beim Auflösen in Wasser Eisen auflöst. Wäre diesem so, so müfsten die Auslaugepfannen, welche von Eisenblech sind, sehr angegriffen werden, was nicht geschieht, da sie zehn und mehr Jahre halten, und nur durch Verbrennen unbrauchbar werden.

VIII. Ueber die Verminderung des specifischen Gewichts, welche die Porcellanmasse beim Brennen ungeachtet des Schwindens erleidet; von G. Rose.

A. l. Brongniart macht uns in seinem wichtigen Werke über Thonwaarenfabrication¹⁾ mit der Thatsache bekannt dass die Porcellanmasse im schwach gebrannten ungaaren Zustande ein höheres specifisches Gewicht habe, als im stark gebrannten gaaren Zustande; eine Thatsache, die, ehe man weiter darüber nachdenkt, auffallen kann, da die Porcellanmasse bekanntlich beim Brennen im Gutofen schwindet, d. h. einen kleineren Raum einnimmt, und also nach dem Brennen ein höheres specifisches Gewicht haben sollte, als vorher. Ich lasse, ehe ich meine Bemerkungen darüber mittheile, die betreffende Stelle in einer wörtlichen Uebersetzung folgen, sie steht Theil I, Seite 282.

Nachdem der Verfasser gezeigt hat, dass wir noch keine genügenden Bestimmungen über das specifische Gewicht der verschiedenen Arten von Thonwaaren besitzen, fährt er fort:

»Ich glaubte also diese Lücke ausfüllen und durch die vollkommensten und genauesten Methoden die specifischen Gewichte einer grossen Menge von Thonwaarenmassen in den verschiedenen Graden des Brennens bestimmen zu müssen. Dazu war eine lange Reihe von Versuchen nöthig, und ich bat daher Hrn. A. Laurent, meinen Gehülfen für physikalische und chemische Untersuchungen im Laboratorium der Porcellansfabrik zu Sèvres, das specifische Gewicht von verschiedenen Arten

1) *Traité des arts céramiques ou des poteries.* Paris 1844.

Thonwaaren in den verschiedenen Zuständen der Gaare zu nehmen¹⁾).

»Wir gelangten zu Resultaten, die ganz unerwartet, und den Vorstellungen, welche man gewöhnlich von den Verschiedenheiten des specifischen Gewichts der verschiedenen Arten von Thonwaaren hat, völlig entgegengesetzt waren, Vorstellungen, welche ich für so begründet hielt, dass ich daraus mit dem größten Theil der Physiker, wenn nicht mit allen, Folgerungen zog, die durch die Erfahrung gänzlich widerlegt wurden.«

»In der That sieht man, bei dem Ueberblick der Tafel No. VIII, zuerst, welcher bedeutende Unterschied in dem specifischen Gewicht einer und derselben Thonmasse stattfindet, wenn man dasselbe an Stücken, oder an dem Pulver der Thonmasse untersucht, dann aber, und dies ist die merkwürdigste Thatsache, dass das specifische Gewicht, anstatt von der weichsten, wenig gebrannten, Thonmasse zu der stark und hart gebrannten zuzunehmen, vielmehr abnimmt, so dass die weichen Ziegelsteine von Sarcelles bei Paris, die Steingutmasse und das grobe Töpfergut der Vorstadt St. Antoine bei Paris eine viel beträchtlichere Dichtigkeit haben, als die so harte, dichte (*serrée*) und so stark gebrannte Masse der Feldspath-Porcellane (*porcelaines dures*).«

Diese Thatsache schien mir so paradox, dass ungeachtet des Zutrauens, welches ich in die so genaue und geschickte Art zu operiren des Hrn. Laurent und in Versuche setzen musste, die in meinem Laboratorium in Sèvres, und größtentheils unter meinen Augen angestellt waren, ich sie doch nach einem Zwischenraum von mehreren Jahren durch den geschickten Hrn. Malaguti und endlich auch ganz neuerlich durch Hrn. Salrétat wiederholen ließ. Aus diesen Versuchen, die unter ganz besonders günstigen und vielleicht einzigen Umständen

1) Die Resultate dieser Untersuchungen sind von Hrn. Brongniart in einer besonderen Tabelle (No. VIII) zusammengestellt.



ausgeführt waren, ergiebt sich, dass das Feldspath-Porcellan, je mehr es gebrannt wird, sich zusammenzieht, und an *Volumen um wenigstens ein Zehntheil abnimmt, auch in seinem specifischen Gewichte in einem höchst auffallenden Maafse abnimmt.* Man sieht, dass dies in dem Verhältnisse von 2,619 zu 2,242 geschieht, indem es halbgebrannt durch ein Gewicht von 2,440 hindurchgeht. Also wenn die Masse *nur verglüht ist*, d. h. wenn sie 10 Stunden lang einer Hitze, höher als die Hitze des schmelzenden Silbers, ausgesetzt gewesen, wenn sie noch porös ist, und an der Zunge hängt, hat sie, *pulverisirt*, ein specifisches Gewicht von 2,619; wenn sie im Gutofen halbhaar gebrannt wird, so dass die Glasur zwar zusammensintert, aber nur erst anklebend ist, wird ihr specifisches Gewicht auf 2,440 reducirt, und wenn sie endlich vollkommen gebrannt ist, ist dies Gewicht auf 2,242 herabgesunken, und dennoch hat sich die Masse in linearer Ausdehnung um 10 Proc. zusammengezogen.«

»Ich will nicht versuchen diese Thatsache zu erklären, dazu ist hier nicht der Ort. Ich begnüge mich hier zu sagen, dass man sie als gewiss annehmen kann, einmal weil die Versuche mit aller möglichen Sorgfalt und Genauigkeit angestellt sind, und dann weil sie sich dem Gesetze der Veränderung des specifischen Gewichts in den Thonmassen anschliesst, nach welchem das *specifische Gewicht dieser Massen im umgekehrten Verhältniss zu dem Grade des Brennens steht*, oder was dasselbe sagen will, dass die Dichtigkeit des Pulvers dieser Massen um so geringer ist, je mehr die Masse gebrannt ist.«

Hr. Brongniart bemerkt noch in einer Note, dass man die Aenderung im specifischen Gewichte nicht einer etwanigen Entweichung von Wasser oder von einem andern Körper zuzuschreiben habe, da sehr genaue Versuche ihn überzeugt hatten, dass verglühtes Porcellau beim Brennen im Gutofen nichts von seinem Gewichte verliere.

Ungeachtet die angegebenen Thatsachen als hinrei-

chend bestätigt angenommen werden konnten, so wollte ich mich doch, ehe ich weitere Schlüsse darauf baute, gern selbst von der Richtigkeit derselben überzeugen, was mir um so leichter wurde, als ich durch die Güte des Directors der hiesigen Königl. Porcellanfabrik, Hrn. Geb. Oberbergrath Frick, der sich selbst für diese Versuche sehr interessirte, nicht allein mit dem dazu nötigen Material versehen wurde, sondern auch die Gelegenheit erhielt, in einem der Gutöfen der Porcellanfabrik die nötigen Schmelzungen und Glühungen vorzunehmen. Ich erhielt so von Hrn. Frick 9 verschiedene Proben Porcellan, von denen die Probe No. 1 nur verglüh, No. 9 bis zum Erkalten im Gutofen gelassen, die übrigen aber nur resp. 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 Stunden im Gutfeuer geblieben waren.

Die Proben No. 1 bis 4 waren weich, leicht zerbrechbar und an der Zunge hängend, die erstenen von ihnen im größeren, die letzteren im geringeren Grade; die Probe No. 5 haftete nicht mehr an der Zunge, und hatte schon ziemlich dieselbe Härte wie alle folgenden, sie war aber im Bruche noch matt; eben so verhielt sich auch No. 6; dagegen 7 und 8 schon in allen Eigenschaften mit No. 9 übereinkamen. Bei allen diesen Proben waren aber im Bruche mit bloßen Augen mehr oder weniger häufige Poren wahrzunehmen, so daß es nötig war, um für die Bestimmung des specifischen Gewichts ein constantes Resultat zu erhalten, die Proben vorher zu pulvern.

Ich fand auf diese Weise das specifische Gewicht der verglühten Porcellanmasse = 2,613

von No. 3	= 2,589
- No. 4	= 2,566
- No. 9	= 2,452.

Die Proben No. 5 bis 9, die nicht mehr an der Zunge hafteten, wurden auch in Stücken gewogen, und auf diese Weise das specifische Gewicht gefunden:

von No. 5	= 2,310
- No. 6	= 2,374
- No. 7	= 2,347
- No. 8	= 2,334
- No. 9	= 2,345 ¹⁾ .

Hieraus ersicht man, dass die verglühete Berliner Porcellanmasse dasselbe specifische Gewicht hat, als die von Sèvres, denn die Zahlen 2,613 und 2,619 sind so wenig verschieden, dass man den Unterschied wohl unberücksichtigt lassen kann; dass aber das gaar gebrannte Berliner Porcellan noch schwerer ist, als das von Sèvres, und zwar in dem Verhältniss von 2,452 : 2,242. Es ist aber vielleicht dieser Unterschied weniger auffallend als die obige Uebereinstimmung, da die Berliner und Sèvres-Porcellanmassen nicht allein in ihrer Zusammensetzung sehr verschieden sind, sondern auch die Temperatur in dem Gutofen der Berliner Porcellanfabrik in dem Maafse höher ist, als in dem der Sèvres-Porcellanfabrik, dass das Sèvres-Porcellan in dem Berliner Gutofen zusammensinkt. Indessen kann die Ursache des hohen specifischen Gewichtes des Berliner Porcellans in Vergleich mit dem des Sèvres-Porcellans nicht auf einem Irrthume beruhen, da, obgleich ich den Versuch nicht wiederholt habe, der Versuch mit dem ganzen Stücke ein specifisches Gewicht

bestimmt, nachdem ich mich hierbei bediente.

- 1) Die Methode, deren ich mich hierbei bediente, war dieselbe, welche ich bei der Untersuchung des specifischen Gewichts des pulverförmigen Kalkspaths und Aragonits (Poggendorff's Annal. Bd. 42, S. 355) angewandt habe, indem ich das fein zerriebene und mit Wasser gekochte Porcellan zuerst unter Wasser wog und dann abdampfte, und nun erst das absolute Gewicht bestimmte. Ich habe hier nur die Aenderung gemacht, dass ich die Wägung nicht in einem Glaskölbchen, sondern in einem Platingefüse vornahm, wie sich dessen schon Heinrich Rose bei seinen Wägungen bedient hatte, was den Vorzug gewährt, dass das Platin beim Abdampfen nicht angegrissen wird, während dies bei einem Glasgefäß stets der Fall ist. Das Zerkleinern des hart gebrannten Porcellans vor dem Zerreiben im Achtmörser geschah in einem Stahlmörser.

von 2,345 geliefert hat, das zwar wegen der eingeschlossenen Poren des Stücks geringer als das des Pulvers, aber immer noch viel höher ist, als das des Sèvres-Porcellans ¹⁾.

Wenn aber auch die Versuche mit dem Berliner Porcellan nicht ganz gleiche Resultate gegeben haben, als mit dem Sèvres-Porcellan, so haben sie doch das Resultat vollkommen bestätigt, daß das gaar gebrannte Porcellan ein geringeres specifisches Gewicht hat, als das ungebrannte.

Um nun über die Ursache dieser Erscheinung Aufschluß zu erhalten, war es nöthig mit Bestimmtheit zu wissen, ob während des Brennens keine Aenderung in der chemischen Zusammensetzung des Porcellans vor sich ginge. Brongniart läugnet dies zwar bestimmt, allein ich glaubte die Sache doch noch einmal untersuchen zu müssen, da Abich öfter von einer möglichen Verflüchtigung von Alkali spricht, die stattfinde, wenn man alkalihaltige Silicate mit kohlensaurem Baryt im Sefström'schen Ofen einige Zeit im Flus erhält, oder wenn sich Obsidian durch Umschmelzung in Bimsstein umändere ²⁾. Ich stellte deshalb zuerst einen Versuch mit dem einen Gemengtheil des Porcellans, dem Feldspath, an, da dessen Zusammensetzung genau bekannt ist. 17,0045 Grm. Adular vom St. Gotthardt wurden in einem Platintiegel in dem Gutofen der Königl. Porcellansfabrik geschmolzen. Der Adular war hierdurch in ein weißes Glas umgeändert, das, wie dies bei allen Varietäten des Feldspaths der Fall ist, voller kleiner Blasen war. Sein Ge-

1) Der Unterschied in dem specifischen Gewichte der übrigen Proben, die in Stücken gewogen sind, röhrt offenbar auch von diesen Poren her, die in den verschiedenen Stücken leicht in verschiedener Menge sich finden können, und würde gewifs, wenn die Proben in Pulverform gewogen wären, fortgefallen seyn.

2) Poggendorff's Annalen, Bd. L, S. 130. Ueber die Bildung und den Zusammenhang der vulkanischen Bildungen, S. 69.

wicht betrug nun 16,9950 Grm.; es hatte also verloren 0,0095 Grm. oder 0,056 Proc., ein Verlust, der so unbedeutend ist, dafs er wohl übersehen werden kann.

Einen andern Versuch mit dem Porcellan selbst stellte zu gleicher Zeit Hr. Frick an. Eine kleine Platte von verglühter Porcellanmasse wurde im Gutofen gebrannt. Sie wog vor dem Brennen 240 Gran, und hatte nach dem Brennen nur den unbedeutenden Verlust von $\frac{1}{16}$ Gran erlitten.

Es war also auch durch diese Versuche dargethan, dafs die Aenderung des specifischen Gewichts, die das Porcellan durch das Brennen erleidet, von einer Aenderung in der chemischen Zusammensetzung nicht herühren könne, und es lag nun nahe, sie ganz oder zum Theil in der Aenderung des Aggregatzustandes zu suchen, indem die Porcellanmasse beim Brennen in den glasigen Zustand übergeht, und es bekannt ist, dafs viele kry stallisierte Körper, wenn sie geschmolzen werden und beim Erkalten ein Glas bilden, ein geringeres specifisches Gewicht erhalten, wenn sich auch sonst ihre chemische Zusammensetzung ganz gleich bleibt ¹). Um zu untersuchen, ob jene Aenderung überhaupt oder nur allein diesem Umstände zuzuschreiben sey, musste zuerst das specifische Gewicht der Gemengtheile der Porcellanmasse vor und nach dem Schmelzen untersucht werden.

Die Masse des Berliner Porcellans besteht nur aus einem Gemenge von Porcellanerde und Feldspath, die beide vorher für sich allein geschlämmt werden. Nach den Mittheilungen von Hrn. Frick werden hierbei auf 198 Pfund Porcellanerde, welche 7,2 Proc. Wasser enthält, 58 Pfund Feldspath, d. h. auf 76,01 Proc. wasserfreier Porcellanerde 23,99 Proc. Feldspath genommen.

1) Diese Thatsache ist zuerst von Magnus bei der Untersuchung des specifischen Gewichts des Granat- und Vesuvianglases aufgefunden (Poggendorff's Annalen, Bd. 22, S. 389); sie ist nachher auch noch von G. Bischoff bei andern Körpern bestätigt worden.

Quarz und andere Zusätze finden nicht statt, da die Porcellanerde aus den Gruben von Morl bei Halle bezogen wird, also aus zersetzenem Porphyrr besteht, und deshalb auch im geschlammten Zustande viel mehr eingemengten Quarz enthält, als die Porcellanerde, die sich aus verwittertem Granite bildet, wie z. B. die von Aue bei Schneeberg in Sachsen¹). Der Feldspath ist sogenannter gemeiner Feldspath aus dem Granite der Gegend von Hirschberg in Schlesien.

Ich untersuchte zuerst das specifische Gewicht des Glases, in welches der oben erwähnte Adular vom Gotthardt beim Schmelzen im Gutofen übergegangen war. Da es ganz mit Blasen erfüllt war, so musste es zu diesem Versuche auch gepulvert werden; sein specifisches Gewicht betrug aber in diesem Zustande 2,387; im krystallisierten Zustande beträgt es dagegen, nach Abich, 2,5756²).

Ein ähnliches Resultat gab auch der geschlammte Feldspath, wie er auf der hiesigen Fabrik benutzt wird, so wie auch, nach Abich's Versuchen, der glasige Feldspath.

Das specifische Gewicht des ersteren fand ich 2,592, und nachdem er in dem Gutofen zu Glas geschmolzen war, 2,384.

Das specifische Gewicht des krystallisierten glasigen Feldspaths von Ischia beträgt, nach Abich, 2,5972, zu Glas geschmolzen 2,4008³).

1) Vergl. hierüber Mitscherlich's Lehrbuch der Chemie, 2. Aufl. Th. 2, S. 215, und den Anhang zu Ende der Abhandlung.

2) Vergl. a. a. O. die Tabelle zu S. 7.

3) Vor Kurzem hat auch noch Deville Versuche über das specifische Gewicht der zu Glas geschmolzenen Körper angestellt (in dem 19. Stück der *Comptes rendus* der Pariser Academie, S. 1453), die mir indessen erst bekannt geworden sind, nachdem dieser Aufsatz schon geschrieben war. Er untersuchte auch das specifische Gewicht des krystallisierten und zu Glas geschmolzenen Adulars vom St. Gotthardt, und fand ersteres 2,5610, letzteres 2,3512.

Bei allen diesen Abänderungen des Feldspaths findet also durch die Schmelzung eine Verminderung im specificischen Gewichte von ungefähr $\frac{1}{3}$ statt.

Mit der Porcellanerde, dem andern Gemengtheil, geht, wenigstens in der Hitze, die der Gutofen der Porcellanfabrik darbietet, keine solche Veränderung wie mit dem Feldspath vor; die Porcellanerde ist in diesem Hitzegrad unschmelzbar, sie backt darin wohl etwas zusammen, lässt sich aber auch nach dem Brennen mit Leichtigkeit zerdrücken und zerreiben. Ihr specificisches Gewicht fand ich indessen nun ebenfalls etwas geringer, als wenn sie nur kurze Zeit über der Spirituslampe geglüht war. Die auf der hiesigen Fabrik geschlämme und nachher getrocknete Porcellanerde verlor, im Wasserbade getrocknet, 0,85 Proc., und als sie darauf zwei Mal zehn Minuten lang über der Spirituslampe mit doppelter Luftzuge stark erhitzt wurde, 8,55 Proc. Das specificische Gewicht dieser nur so weit erhitzen Porcellanerde betrug aber 2,633, das Gewicht der in dem Gutofen geglühten Porcellanerde dagegen nur 2,562, und als der Versuch mit derselben Menge noch einmal wiederholt wurde, 2,564.

Ich muß es dahin gestellt seyn lassen, was der Grund dieses Verhaltens der Porcellanerde sey, ob er wirklich in einer allotropischen oder chemischen Veränderung besteht, die in der Masse beim Brennen vorgeht ¹), oder ob er vielleicht darin liegt, dass die schwach gebrannte Porcellanerde, wie der schwach gebrannte Gyps beim Wiegen im Wasser, Wasser bindet, oder, wie die pulverförmige Kohle Gasarten, Wasser verdichtet, und dadurch das Resultat der Wägung unrichtig macht; so viel ergiebt sich, dass wenigstens ein Gemengtheil des Porcellans nach dem Schmelzen ein geringeres specificisches Gewicht erhält.

1) Die Plasticität verliert die Porcellanerde schon beim Glühen über der Spirituslampe.

Man kann nun zwei Ansichten aufstellen, wie man sich das Porcellan zu denken habe. Dasselbe ist entweder auch im gebrannten Zustande ein Gemenge, also ein Feldspathglas, worin die Porcellanerde als solche enthalten ist, oder die beiden Gemengtheile sind ganz oder zum Theil chemisch mit einander verbunden. Für die erstere Ansicht spricht gewissermaßen die geringe Durchsichtigkeit des Porcellans, so wie auch sein Ansehen unter dem Mikroskop nach den Zeichnungen, die Ehrenberg davon geliefert hat¹). In diesem Fall müfste aber das specifische Gewicht des Porcellans, wenn man es aus den specifischen Gewichten der Gemengtheile (Feldspath = 2,384, Porcellanerde = 2,563) und der bekannten Zusammensetzung berechnet, mit dem gefundenen specifischen Gewichte übereinkommen, was aber nicht der Fall ist, denn man erhält auf diese Weise die Zahl 2,518 statt 2,452²), also eine grössere Zahl als der Versuch ergeben hat.

1) Poggendorff's Annalen, Bd. 39, S. 106.

2) Bezeichnet man mit s , s' , s'' das specifische Gewicht, und mit x , x' , x'' das absolute Gewicht der Gemengtheile und der Verbindung, so ist:

$$\frac{x''}{s''} = \frac{x}{s} + \frac{x'}{s'}, \text{ also } s'' = \frac{x'' \cdot s \cdot s'}{x s' + x' s},$$

wonach die obige Zahl berechnet ist. Berechnet man das specifische Gewicht der schwach gebrühten Porcellanerde nach dem specifischen Gewichte des Feldspaths (2,592) und des nur gebrühten Porcellans (2,613), so erhält man, nicht sehr verschieden von dem Versuch, 2,620 statt 2,633; berechnet man indessen die Zusammensetzung der Porcellanmasse nach dem specifischen Gewicht derselben und nach dem der Gemengtheile, so erhält man etwas über 48 Proc. Feldspath statt 24, daher die Bestimmung des spec. Gewichts der schwach gebrühten Porcellanerde doch nicht richtig zu seyn scheint. Man sieht aber zugleich, wie klein die Abweichungen im specifischen Gewichte zu seyn brauchen, um schon eine grosse Änderung in der chemischen Zusammensetzung zu verursachen, und wie mislich es ist, der gleichen Schlüsse zu machen, zumal hier, wo man es mit Materialien zu thun hat, die im Großen gereinigt und gemengt werden. Dennoch ist aber bei dem gaar gebrannten Porcellan der Unterschied

Wahrscheinlich wirken also doch bei dem Brennen der Porcellanmasse die beiden Gemengtheile ganz oder zum Theil (denn die Porcellanerde von Morl ist ja selbst noch ein Gemenge) chemisch auf einander, und dehnen sich dabei aus, da ja öfter die chemische Verbindung ein geringeres specifisches Gewicht hat, als sich aus den Bestandtheilen folgern lässt. Diese Ausdehnung, wenn sie in der That stattfindet, kommt noch zu der hinzu, die der glasartige Zustand für sich allein hervorbringt, und beide bewirken dann zusammen die Ausdehnung, die die Porcellanmasse beim Brennen erleidet.

Eine solche Ausdehnung findet also immer statt, und das Schwinden der Porcellanmasse beim Brennen im Gutföfen ist demnach nur scheinbar, und wird nur durch das Wegfallen der leeren Räume in dem Thone, die theils durch die lockere Zusammenhäufung, theils durch das Entweichen des Wassers beim Brennen im Verglühofen entstehen, hervorgebracht.

A n h a n g.

Nach den Analysen von Forchhammer ¹⁾ besteht die geschlängmte Porcellanerde von Aue bei Schneeberg (a) und von Morl bei Halle (b) aus:

	(a)	(b)
Thonerde	37,57	22,00
Eisenoxyd, Manganoxyd u. Magnesia	Spur	1,87
Kieselsäure	44,30	27,96
Wasser	13,02	7,43
Kali	—	0,17
Kohlensaure Kalkerde	0,31	0,33
Quarz	5,12	39,19
	100,32	98,95

in dem berechneten und gefundenen specifischen Gewichte zu groß, um ihn bloß aus Fehlern in den der Rechnung zu Grunde liegenden Zahlen erklären zu können.

1) Poggendorff's Annalen, Bd. 35, S. 336. Die Bestandtheile der

Die Porcellanerde wurde bei diesen Analysen mit Schwefelsäure zersetzt, und der eingemengte Quarz von der abgeschiedenen Kieselsäure durch kohlensaures Natron geschieden.

Der grössere Gehalt an Kieselsäure in der durch Zersetzung des Porphyrs entstandenen Porcellanerde, in Vergleich mit der aus dem Granit entstandenen, ist wohl erklärlich. Nach meinen Untersuchungen bestehen der gewöhnliche Granit und der rothe Porphyrr aus denselben Gemengtheilen, nämlich aus Feldspath, Oligoklas, Quarz und Magnesiaglimmer, und beide Gebirgsarten unterscheiden sich nur dadurch von einander, dass im Granit die Gemengtheile im körnigen Gefüge, in dem Porphyrr aber in einer Grundmasse enthalten sind, die, wenngleich in der Regel scheinbar gleichartig, doch nur als ein inniges Gemenge derselben Gemengtheile, die auch im deutlich krystallisierten Zustande in ihr enthalten sind, angenommen werden kann. Verwittert der Porphyrr, so kann der in der Grundmasse enthaltene, mit bloßen Augen nicht sichtbare Quarz bei seiner grossen Feinheit durch Schlämmen von dem zersetzen Feldspath und Oligoklas nicht getrennt werden, sondern nur der gröbere deutlich krystallisierte; aus dem Granit dagegen, wo alle Gemengtheile sich vollkommener abgesondert haben, wird demnach auch, wenn er verwittert, der Quarz von den verwitterten Gemengtheilen viel vollkommener zu trennen seyn.

Wir haben vor Kurzen mehrere Analysen der rothen Porphyre aus der Gegend von Halle durch Wolff erhalten ¹⁾), die um so schätzbarer sind, je seltener die Chemiker Analysen von Gebirgsarten unternehmen. Hr. Wolff äusserst dabei aber eine theoretische Ansicht über die Zusammensetzung der Porphyre, der ich nicht bei-

hier mitgetheilten Analysen sind in Procenten berechnet, was in der Abhandlung nicht der Fall ist.

1) Journal für praktische Chemie; von Erdmann und Marchand, Bd. 34, S. 199.

stimmen kann, da sie durch die Thatsachen nicht gerechtfertigt wird. Wolff berechnet nämlich nach dem in den Porphyren gefundenen Kali- und Natrongehalt die Menge des Feldspaths und Albite, die in den Porphyren, seiner Meinung nach, enthalten sind, und zeigt nun, dass man auf diese Weise stets einen Ueberschuss an Kieselsäure, so wie auch von kleinen Mengen von Thonerde, Eisenoxyd und Kalkerde erhalte. Aus den vier angestellten Analysen ergiebt sich nämlich auf diese Weise ein Gehalt von

Feldspath von	15 — 25 Proc.
Albit	33 — 46
Kieselsäure	30 — 40
Thonerde, Eisenoxyd und Kalkerde	4 — 7

Dies veranlaßt ihn nun anzunehmen, dass diese überschüssige Kieselsäure, verunreinigt und gefärbt durch die andern überschüssigen Substanzen, die Grundmasse sey, worin der Feldspath, Albit und die andern seltneren Gemengtheile sich ausgeschieden hätten und krystallisiert wären.

Der rothe Porphyr enthält aber gar keinen Albit, sondern neben dem Feldspath nur Oligoklas. Ich habe dies zwar bei den Halleschen Porphyren noch nicht speziell untersucht, aber ich habe mich davon bei den rothen Porphyren des Riesengebirges überzeugt, und es ist nicht wahrscheinlich, dass die rothen Porphyre von Halle sich darin anders verhalten werden. Ja es wird mir sogar bei fortgesetzter Untersuchung der Gebirgsarten sehr wahrscheinlich, dass der Albit nie einen Gemengtheil der Gebirgsarten bildet, sondern sich immer nur in Gängen oder Drusenräumen finde. — Außerdem könnte auch, wenn die Wolff'sche Ansicht von dem Porphyr die richtige wäre, die Grundmasse nicht schmelzbar seyn, was sie doch stets mehr oder weniger ist. Es scheint mir daher, dass die Ansicht, die ich eben von dem Porphyre aufgestellt habe, den Vorzug verdiene.

so leicht und natürlich ist, dass sich die Flüssigkeit nicht durch die Blasen hindurchdringen kann. — **IX. Ueber Säure im Bernstein und über zähflüssigen Bernstein; von E. F. Glocker.**

Luftblasen, welche sich in einer tropfbaren Flüssigkeit bewegen, hat man bekanntlich schon oft im Bernstein eingeschlossen gefunden. Die sie umgebende Flüssigkeit selbst hielt man bisher ohne nähere Untersuchung für Wasser. (Fr. S. Bock, Versuch einer kurzen Naturgeschichte des preuß. Bernsteins etc. Königsberg 1767. S. 64. — Ayke, Fragmente zur Naturgesch. des Bernsteins. Danzig 1835. S. 60.)

Unter den mir zu Gesicht gekommenen Bernsteinstücken mit Luftblasen wurde einmal eins, in welchem die Luftblase ganz nahe unter der Oberfläche war, an der Stelle über der Blase mit einem Messer eingedrückt. Die Messerspitze, welche in die sehr kleine Oeffnung eindrang, wurde feucht und etwas rostig, woraus sich auf die Anwesenheit einer *Säure* schließen ließ. Die Menge der Feuchtigkeit war aber so gering, und sie verdunstete so schnell, dass sich keine weiteren Versuche damit anstellen ließen.

Am 19. März 1836 kaufte ich von dem Bernsteinfabrikanten Hrn. Winterfeld aus Danzig ein kleines Stück eines vollkommen durchsichtigen hellgelben Bernsteins mit zwei Luftblasen, welche sich, wie gewöhnlich, in einer Flüssigkeit bewegten. Nach der an dem zuvor erwähnten Stücke gemachten Erfahrung vermutete ich, dass diese Flüssigkeit auch in dem neuen Stücke eine Säure sey. Es wurde indessen unversehrt in die Mineraliensammlung der hiesigen Universität gelegt. Ich sah von Zeit zu Zeit nach demselben, weil ich fast fürchtete, es möchte, da das Stückchen dünn ist, damit ergehen,

wie es mir schon zwei Mal mit Viceutinischen Chalcedonkugeln, welche Luftblasen enthielten, ergangen war, daß die Feuchtigkeit verdunsten und dann die beweglichen Luftblasen verschwinden möchten. Ich fand jedoch die Blasen durch das ganze Jahr hindurch fortwährend eben so deutlich und beweglich wie am Anfang, und fürchtete nun weiter nichts, zumal da mir Hr. Winterfeld die Versicherung gegeben hatte, daß bei den von ihm verarbeiteten Bernsteinen, welche dergleichen bewegliche Luftblasen enthielten, nie ein Austrocknen stattgefunden habe. Im folgenden Jahre (1837) sah ich das betreffende Exemplar nicht eher wieder als am 26. Junius. Ich drehte es hin und her, hielt es bald in dieser, bald in jener Richtung gegen das Licht, — es war aber nichts mehr von Luftblasen zu bemerken. Diese hatten sich also, von der Zeit des Ankaufs an, nur ein Jahr und etwas über drei Monate erhalten. Dagegen zeigte das Stück nun zwei kleine Vertiefungen, welche früher nicht daran befindlich gewesen waren. Beide, besonders aber die eine, waren im Grunde und an ihren Seiten feucht. Ich zog aus der letzteren mit einer reinen Federkielspitze eine kleine Quantität einer *klebrigen Feuchtigkeit* hervor. Auf ihrem Grunde war diese Höhlung nicht concav, sondern es ragte in ihrer Mitte eine Convexität, ein großes Segment einer kleinen Kugel von ganz feuchteter Bernsteinmasse hervor. Es war keinem Zweifel unterworfen, daß diese kleinen Löcher die Stellen waren, wo die Luftblasen in der eingeschlossenen Feuchtigkeit sich bewegt hatten; ich konnte mich ihrer Lage nahe unter der Oberfläche und ihrer Entfernung von einander sehr gut erinnern. Wie sind nun diese Löcher entstanden? Eingeschlossenes Wasser hätte unmöglich diesen Erfolg hervorbringen können. War das Eingeschlossene wieder eine Säure, vielleicht freie Bernsteinäsüre? Oder war es ein ätherisches Oel, welches auf den Bernstein allmälig auflösend gewirkt und die dünne

Bernsteinhülle nach außen aufgezehrt hat, wodurch dann die beiden Höhlungen, worin die beiden Luftblasen eingeschlossen gewesen waren, nach außen zu sich öffneten? — In dem Zustande, in welchem ich das Bernsteinstück nach dem Verschwinden der Luftblasen antraf, war es nicht mehr möglich, die Natur der tropfbaren Flüssigkeit, worin sich die Luftblasen bewegt hatten, zu bestimmen; denn es war von dieser nichts mehr vorhanden, sondern statt derselben nur der schwache klebrige Ueberzug auf den inneren Wänden der Höhlungen, welcher in kurzer Zeit vertrocknete.

Ich habe mit der Bekanntmachung dieser noch zu isolirt dastehenden und unbefriedigenden Beobachtungen absichtlich bis jetzt gezögert, weil ich hoffte, in der Zwischenzeit entweder durch weitere eigene oder durch fremde Untersuchungen näheren Aufschlufs über die Erscheinung zu erhalten. Da dieses aber nicht geschehen ist, so glaube ich, dass jetzt die obige Mittheilung wenigstens nicht für übereilt gehalten werden wird, und möglicherweise den Nutzen haben kann, diejenigen Forscher, welche viele Erfahrungen über den Bernstein gesammelt haben, zu veranlassen, ihre Ansicht über die in Rede stehende Erscheinung zu äussern.

Was die klebrige Feuchtigkeit in den Höhlungen des zuletzt erwähnten Bernsteinstücks betrifft, so wird man dieselbe wohl kaum für etwas Anderes als für *Bernstein* selbst *in halbflüssigem oder zähflüssigem Zustande* halten können, vielleicht durch ein ätherisches Oel aufgelöst. Dass es zähflüssigen Bernstein gebe, war schon eine alte Meinung. Beispiele von solchem führen Göbel (*de succino, L. II, p. 26*); Wigand (*vera historia de succino bor. Jen. 1590. p. 19*); Fr. v. Beroldingen (Beobachtungen, Zweifel und Fragen, die Min. etc. betr., I, 1792. S. 370) und Andere an. Indessen hat schon Hartmann (*succincta succini pr. historia, Ed. 2, p. 17*) Zweifel dagegen geäussern. Fr. S. Bock

(Vers.)

(Versuch einer Naturgesch. d. B., S. 63) nennt die Angaben von zähflüssigem Bernstein ungewiss, ohne jedoch ihre Richtigkeit zu läugnen, setzt vielmehr aus seiner eigenen Erfahrung hinzu, dass es weicheren und härteren Bernstein gebe, dass mancher sich nicht so gut wie der andere verarbeiten lasse, und dass einmal ein Bernstein-drechsler eine Quantität Bernstein verarbeitet habe, der seine Politur in der Wärme verlor und beim Bohren an dem Eisen wie Gummi klebte. Unter den neueren Schriftstellern läugnet Ayke (Fragmente etc., S. 40) das Vorkommen von zähflüssigem Bernstein geradezu, weil ihm selbst in einer Reihe von 14 Jahren niemals ein solcher in die Hände gekommen sey, was doch, wie man sogleich sieht, kein Grund ist. Wenn auch manchmal Verwechslungen vorgekommen seyn mögen, so berechtigt dieses noch nicht zu der Folgerung, dass unter den angeblich zähflüssigen Bernsteinstücken, dergleichen auch von Leuten gefunden worden sind, die, weil sie sich viel mit dem Bernstein beschäftigten, diesen recht gut kannten, sich nicht auch wahrer Bernstein befunden haben könne.

Daß der Cohäsionszustand des Bernsteins und im Zusammenhange damit der Grad seiner Schmelzbarkeit etwas variabel ist, davon habe ich mich durch wiederholte Versuche mit ausgezeichneten Bernsteinstücken von der preussischen Küste überzeugt, wovon ich die Resultate später mittheilen werde. Möglicherweise kann nun auch der Grad der Weichheit bis zu dem Zustande zunehmen, in welchem der Bernstein, wenigstens theilweise, und naumentlich im Innern, noch zähflüssig und klebrig erscheint, da ja ohnedies der feste Bernstein aus diesem Zustande hervorgegangen ist, wie das Erdpech aus dem Bergtheer.

X. Ueber die quantitative Bestimmung des Harnstoffs, des Kalis und Ammoniaks im Harn, und über die Zusammensetzung des salpetersauren Harnstoffs; von W. Heintz.

Die Methoden der quantitativen Abscheidung des Harnstoffs aus dem Harn, welche man bisher angewendet hat, sind, wie schon eine oberflächliche Betrachtung derselben vermuten lässt, nichts weniger als genau. Der Wunsch, auch in die Analyse thierischer Flüssigkeiten eben so scharfe quantitative Bestimmungsmethoden der näheren Bestandtheile derselben einzuführen, wie wir sie in der unorganischen Chemie besitzen, veranlafste mich, zuerst den in physiologischer und pathologischer Hinsicht wichtigsten Stoff im Harn, den Harnstoff, nach dieser Richtung hin zu untersuchen. Zuerst scheint es mir nöthig, die Gründe anzuführen, wodurch ich den früher angewendeten oder vorgeschlagenen Methoden die erforderliche Genauigkeit abzusprechen berechtigt bin.

Berzelius¹⁾ Methode der quantitativen Bestimmung des Harnstoffs besteht darin, dass nach Abscheidung der in käuflichen, so wie in absolutem Alkohol unlöslichen und der in Aether löslichen Stoffe aus dem Rückstande mit Oxalsäure der Harnstoff gefällt, das oxalsäure Salz abgepresst und nun mit kohlensaurem Kalk zersetzt wird. Die Auflösung des Harnstoffs wird eingedampft und gewogen. Diese Methode ist schon ihrer Umständlichkeit wegen für die meisten Fälle unbrauchbar. Berzelius stellt ja auch selbst seinen Gang der Analyse des Harns mehr als eine Idee, denn als eine unverbesserliche Methode hin. Auf der anderen Seite ist es aber nicht zu läugnen, dass sie auch hinsichtlich

1) Berzelius, Lehrbuch der Chemie, 3. Auflage, Bd. 9, S. 511.

ihrer Genauigkeit manche Mängel hat. Erstens ist es die bekannte Zersetzbarkeit geringer Mengen Harnstoffs beim Abdampfen verdünnter wässriger Lösungen, dann aber die nicht vollständige unlöslichkeit des oxalsauren Harnstoffs im Wasser, ein Umstand, der es unmöglich macht, einerseits die ganze Quantität des Harnstoffs niederzuschlagen, andererseits aber die durch Alkohol und Aether nicht abscheidbaren Extractivstoffe durch Auswaschen vollständig zu entfernen, endlich die nicht vollständige unlöslichkeit des Harnstoffs in Aether, was dazu beitragen möchte, diese Methode ungenau zu machen.

Schon seit sehr langer Zeit wurde die Fällbarkeit des Harnstoffs durch Salpetersäure zur Bestimmung der Menge des im Harn enthaltenen Harnstoffs angewendet, ohne daß die Genauigkeit dieser Methode erwiesen worden wäre. Doch schied man anfangs den Harnstoff aus dieser Verbindung rein ab, und wog ihn als solchen.

Lecanu ¹⁾ hat zuerst die unmittelbare Wägung des salpetersauren Harnstoffs dazu angewendet, und hat einige Versuche gemacht, welche die hinreichende Genauigkeit seiner Methode darthun sollten. Es würde eine unnütze Arbeit seyn, wollte ich seine Versuche einzeln prüfen, da es mir auf eine andere Weise gelungen ist, die Ungenauigkeit seiner Methode darzuthun. Sie war kurz folgende: Der Harn wurde abgedampft, mit Alkohol ausgezogen, die alkoholische Lösung wieder eingedampft, und der Rückstand mit einem gleichen Volumen Salpetersäure versetzt. Der so erhaltene salpetersaure Harnstoff wurde abgepresst, getrocknet, gewogen, und aus seinem Gewicht das des darin enthaltenen Harnstoffs berechnet.

Später haben Simon ²⁾ und Lehmann ³⁾ ihre

1) *Journal de Pharmacie*, T. XXV, p. 686.

2) *Physiologische und pathologische Chemie*, Bd. 2, S. 348.

3) *Journal für praktische Chemie*, Bd. 25, S. 8. (1842.)

Methoden, den Harnstoff quantitativ zu bestimmen, genauer beschrieben. Sie sind im Wesentlichen nicht von der von Lecanu angegebenen verschieden. Beide beruhen gleichfalls auf der Fällbarkeit des Harnstoffs durch Salpetersäure und auf der constanten Zusammensetzung seiner Verbindung mit dieser Säure. Selbst im Einzelnen weichen sie kaum von der Methode von Lecanu ab, nur in den Manipulationen sind sie etwas verschieden. Lehmann fand schon, dass der so abgeschiedene Harnstoff nie weiss erhalten wird, und dass er noch Salze enthält, und schliesst daraus mit Recht auf die Ungenauigkeit der Methode, welche er dadurch zu umgehen sucht, dass er den erhaltenen salpetersauren Harnstoff nochmals auflöst, eindampft und mit Salpetersäure von 1,322 spec. Gewicht fällt, indem er voraussetzt, dass er in dieser Säure ganz unlöslich ist, obgleich er in der von dem so erhaltenen reineren salpetersauren Harnstoff abfiltrirten Flüssigkeit noch, wenn auch, wie er sagt, kaum Spuren von Harnstoff fand.

Um die Methode zu prüfen, nach welcher aus der Menge des abgeschiedenen salpetersauren Harnstoffs die Quantität des Harnstoffs bestimmt wird, war es vor allen Dingen nöthig, die noch schwebende Frage über die Zusammensetzung dieser Verbindung zu erledigen. Bekanntlich hat zuerst Prout¹⁾ ihre Zusammensetzung zu bestimmen gesucht. Er glaubt dargethan zu haben, sie bestände aus einem Atom Salpetersäure und einem Atom Harnstoff ohne Wasser. Die Bestimmung des Gehalts an Salpetersäure hat er auf doppelte Weise ausgeführt. Zuerst bestimmte er die Quantität kohlensaurer Kalkerde, welche vermittelst einer gewogenen Menge salpetersauren Harnstoffs aufgelöst wurde, indem er diesen mit einem gleichfalls gewogenen Quantum derselben digerirte und den ungelösten kohlensauren Kalk auswusch und wog. Hieraus war die Quantität der Salpetersäure leicht

1) *Medico-Chirurgical Transactions, Vol. VIII, p. 535.*

zu berechnen. Dann aber versuchte er diejenige Menge Salpetersäure zu bestimmen, welche eine gewogene Quantität Harnstoff aufzunehmen im Stande ist. Letztere Methode nennt Prout selbst ungenau. Das Resultat, welches er nach der ersteren erhielt, möchte aber auch nicht grosses Vertrauen, in Beziehung auf die Frage, um welche es sich hier handelt, nämlich ob der salpetersaure Harnstoff ein Atom Wasser enthält, oder nicht, verdienen. Denn er hat nur einen einzigen Versuch gemacht. Es ist also gar keine Controle für die Richtigkeit seines Resultates vorhanden. Dieses steht aber in der Mitte beider Ansichten, obgleich freilich der seingen näher. Nach ihm hat Lecanu¹⁾ einige Versuche gemacht, um die Zusammensetzung dieser Verbindung zu bestimmen. Er löste nämlich eine gewogene Quantität derselben in Wasser, und setzte dieser Lösung so viel einer Auflösung von kohlensaurem Natron von bekannter Concentration hinzu, bis die anfangs intensiv saure Reaction verschwand. Aus der Menge der angewendeten Auflösung berechnete er den Gehalt des salpetersauren Harnstoffs an Säure. Bei Anwendung dieser Methode möchte man, so bequem und einfach sie scheint, Schwierigkeiten begegnen, die gerechte Zweifel an ihrer Genauigkeit aufkeimen lassen. Auch stimmt das Resultat derselben mit den vielfachen Versuchen, welche ich, um die Zusammensetzung dieser Verbindung zu ermitteln, angestellt habe, nicht überein.

Später hat sich Regnault²⁾ die Untersuchung des salpetersauren Harnstoffs zur Aufgabe gemacht. Er wendete dazu die Elementaranalyse an, und fand durch dieselbe von denen Prout's abweichende Resultate. Nach ihm besteht diese Verbindung aus einem Atom Salpetersäure, einem Atom Harnstoff und einem Atom Wasser.

1) *Journal de pharmacie*, T. XVII, p. 651.

2) *Annal. de chimie et de physique*, T. LXVIII, p. 155. (1838).

Lehmann's¹⁾ Untersuchung des salpetersauren Harnstoffs stimmt dagegen wieder mit der von Prout überein. Er hat jedoch auch nur eine Analyse gemacht. Es fehlt daher gleichfalls die Controle für ihre Richtigkeit, obgleich gegen die Methode, welche er anwendete, wohl schwerlich a priori etwas möchte eingewendet werden können. Er digerirte nämlich eine gewogene Quantität des Salzes mit kohlensaurer Baryterde, filtrirte die Auflösung des salpetersauren Baryts und des Harnstoffs ab, dampfte ab, und zog den Rückstand mit Alkohol aus. Das Ungleiche wurde gewogen und daraus die Quantität der Salpetersäure berechnet. Aus der alkoholischen Flüssigkeit wurde durch Abdampfen der Harnstoff erhalten. Auffallend ist es, daß Lehmann im ersten Bande seiner physiologischen Chemie, welche in demselben Jahre herausgekommen ist, wie der so eben citirte Aufsatz: »Ueber den menschlichen Harn etc.,« nichts von seiner Untersuchung der Zusammensetzung des salpetersauren Harnstoffs erwähnt, und daß er darin, dieser entgegen, die von Regnault aufgefundene aufstellt.

Diese verschiedenen Resultate verschiedener Forscher veranlaßten mich bereits vor einem Jahre, die Untersuchung dieser Verbindung von Neuem aufzunehmen. Die beste und sicherste Methode schien mir die von Regnault angewandte Elementaranalyse zu seyn. Ich verbrannte den salpetersauren Harnstoff mit Kupferoxyd, mit der Vorsicht, daß am nicht zugeschmolzenen Ende des Verbrennungsrohrs eine bedeutende Schicht zuerst in der Luft, dann in Kohlenoxydgas geglähter Kupferdrehspäne angebracht wurde, um die vollständige Reduction der Salpetersäure zu Stickstoff zu bewirken. Den Stickstoffgehalt bestimmte ich gleichfalls durch Verbrennung der Substanz mit Kupferoxyd und Kupfer in einem Strom von Kohlensäure auf eine ähnliche Weise, als ich sie in meiner Abhandlung »Ueber die Zucker-

(1) Journal für praktische Chemie, Bd. 25, S. 13.

säure“ bei Untersuchung der Verbindung von salpetersaurem und zuckersaurem Bleioxyd ¹⁾ beschrieben habe; nur mit dem Unterschiede, daß ich das Verbrennungsrohr nicht am hinteren Ende abschmolz, sondern in steter Communication mit dem Kohlensäureapparate ließ. Dadurch wurde die Anwendung des kohlensauren Bleioxyds unnötig.

Das Material zu den Analysen war eintheils aus Harn dargestellter, schön krystallisirter, fast vollkommen weißer salpetersaurer Harnstoff, anderentheils aber hatte ich mir diese Verbindung aus künstlich dargestelltem, vollkommen reinem und weißem Harnstoff bereitet. Beide waren mehrmals umkrystallisiert worden.

Der aus Harn erhaltene gab, bei 110° getrocknet, folgende Zahlen:

Aus 0,6723 Grm. dieser Verbindung erhielt ich 0,2465 Grm. Kohlensäure und 0,2488 Grm. Wasser. Dies entspricht 10,01 Proc. Kohlenstoff und 4,11 Proc. Wasserstoff.

0,2972 Grm. desselben gaben 85 Kubikcentimeter feuchten Stickstoffs bei 0,7621 M. Barometerstand und 12° C. Dies beträgt 80,5 Kubikcentimeter des trocknen Gases bei 0,760 M. Barometerstand und 0° C., d. h. 0,10207 Grm. oder 34,34 Proc. Stickstoff.

Das Resultat der Analyse der aus künstlichem Harnstoff erhaltenen Verbindung ist folgendes:

0,9716 Grm. desselben gaben 0,3494 Grm. Kohlensäure und 0,3606 Grm. Wasser. Dies entspricht 9,82 Proc. Kohlenstoff und 4,12 Proc. Wasserstoff.

Aus 0,2527 Grm. Substanz erhielt ich 77,5 Kubikcentimeter feuchten Stickstoffs bei 22° C. und 0,750 M. Barometerstand. Hieraus ergiebt sich ein Volumen von 68,9 Kubikcentimetern trocknen Stickstoffs bei 0° C. und 0,760 M. Barometerstand. Dies beträgt 0,08748 Grm. oder 34,57 Proc. Stickstoff.

1) Diese Annalen, Bd. 61, S. 341.

Zum Vergleich der Resultate setze ich Regnault's Analysen den meinigen bei:

	Aus Harn dargest. Verbind.	Aus künstl. Harnstoff dargest.	I.	Regnault.	Berechnet.
Kohlenstoff	10,01	9,82	10,04	—	9,74 2 C
Wasserstoff	4,11	4,12	4,09	—	4,04 5 H
Stickstoff	34,34	34,57	34,03	34,29	34,40 3 N
Sauerstoff	51,54	51,49	51,84	—	51,82 8 O
	100	100	100	100	

Die Resultate dieser Untersuchungen stimmen so gut überein, dass mir kein Zweifel übrig blieb, dass die Zusammensetzung des salpetersauren Harnstoffs die von Regnault angegebene ist, d. h. dass er aus einem Atom Harnstoff, einem Atom Salpetersäure und einem Atom Wasser besteht.

In dem 4. Heft des Journals für practische Chemie vom Jahre 1845 hat dagegen Marchand ¹⁾ eine Arbeit über die Zusammensetzung des oxalsauren und salpetersauren Harnstoffs publicirt, nach welcher derselbe zu Resultaten gelangt ist, welche von den bisher angeführten so sehr abweichen, dass ich mich um so mehr veranlaßt sah, meine früheren Versuche nochmals aufzunehmen, als, wenn die Richtigkeit jener unbestreitbar wäre, die Unsicherheit bei Bestimmung des Harnstoffs als salpetersaures Salz dadurch nur noch vergrößert erscheinen müfste. Marchand giebt nämlich an, er habe die aus saurer Lösung krystallisierte, bei 110° bis 120° C. getrocknete Verbindung, selbst wenn sie mehrmals aus wässriger Lösung umkrystallisiert worden war, aus zwei Atomen Salpetersäure, einem Atom Harnstoff und einem Atom Wasser zusammengesetzt gefunden. Nur durch Zusatz von Harnstoff zu einer Auflösung dieser Verbindung und durch Abdampfen zur Krystallisation ist es Marchand gelungen, Verbindungen des Harn-

1) Journal für practische Chemie, Bd. 34, S. 249.

stoffs mit weniger Salpetersäure darzustellen. Er erhielt auf diese Weise noch zwei solcher Verbindungen, von denen die eine, nach seiner Untersuchung, aus drei Atomen Salpetersäure, zwei Atomen Harnstoff und einem Atom Wasser, die zweite aus je einem Atom dieser Bestandtheile zusammengesetzt seyn soll.

Da ich gewiß wußte, daß die von mir analysirten Verbindungen aus sehr sauren Lösungen erhalten, und daß sie nur einige Male unkristallisiert worden waren, so konnten mir schon um deswillen Marchand's Resultate nicht richtig scheinen. Um mich aber bestimmt davon zu überzeugen, habe ich seine Versuche nachgemacht, bin jedoch abermals zu anderen Resultaten gelangt als er. Marchand hat nämlich seine Verbindungen nicht mittelst der Elementaranalyse untersucht, sondern er hat die Salpetersäure mittelst kohlensauren Baryts an diese Basis zu binden gesucht, und aus der Quantität des aus der Lösung gefällten schwefelsauren Baryts die der Salpetersäure berechnet.

Dieselbe Methode wendete ich bei den folgenden Versuchen an, indem ich die möglichste Sorgfalt auf Zersetzung der etwa entstandenen sauren kohlensauren Baryterde verwendete. Die zu den Versuchen benutzte Substanz war vor jedem Versuche besonders dargestellt, und zwar aus einer sehr sauren Lösung kristallisiert worden. Sie wurde von derselben nur abgepreßt und zuerst sehr gelinde, dann bei 100° bis 110° getrocknet.

So erhielt ich aus 0,6648 Grm. der Verbindung 0,6295 Grm. schwefelsaure Baryterde, was 0,2923 Grm. oder 43,97 Proc. Salpetersäure entspricht.

0,831 Grm. salpetersauren Harnstoffs gaben 0,790 Grm. schwefelsaure Baryterde. Dies entspricht 44,14 Proc. Salpetersäure.

Diese Resultate weichen von denen von Marchand sehr ab. Dieser fand nämlich etwa 61 Proc. Salpetersäure in dem auf gleiche Weise dargestellten Salze. Sie

stimmen aber mit der Rechnung vollkommen überein, wenn man annimmt, daß diese Verbindung die aus der Elementaranalyse abgeleitete Zusammensetzung habe. Da-
nach wären nämlich die Verhältnisse ihrer Bestandtheile folgende:

Harnstoff	48,86	754,23
Salpetersäure	43,85	677,04
Wasser	7,29	112,48
	100	1543,75

Da Marchand seine zur Analyse bestimmten Substanzen bei 110° bis 120° getrocknet hat, so vermu-
thete ich, daß dadurch eine partielle Zersetzung des Sal-
zes bedingt seyn möchte, und daß durch dieselbe seine
Resultate erklärt werden könnten. Daher trocknete ich
einige Proben aus saurer Lösung krystallirten salpeter-
sauren Harnstoffs anhaltend bei 120° C., nachdem sie
bei 110° C. nicht mehr an Gewicht verloren hatten. Das
Gewicht der Verbindung verringerte sich dadurch fort-
während, und die rückständige Masse enthielt, wie ich
bei allen Versuchen mittelst Platinchlorid nachzuweisen
Gelegenheit hatte, Ammoniak. Es ist also gewiß, daß
Marchand durch die Steigerung der Temperatur bis
 120° C. eine Zersetzung einleitete, wodurch ich die Ver-
schiedenheit unserer Resultate erklären zu können glaubte.
Dies ist aber dennoch nicht der Fall; denn bei der Unter-
suchung einer Probe dieser Verbindung, welche so
lange bei 120° getrocknet war, bis kaum noch eine ge-
ringe Gewichtsveränderung bemerkt werden konnte, auf
ihren Gehalt an Salpetersäure mittelst kohlensauren Baryts,
fand ich nicht, wie Marchand, mehr von dieser
Säure, sondern bedeutend weniger, als in dem unzer-
setzten salpetersauren Harnstoff.

0,3813 Grm. dieser Substanz gaben nämlich nur 0,2928
Grm. schwefelsaure Baryterde. Sie enthielt also 35,66
Proc. Salpetersäure.

Da es mir demnach nicht gelungen war, den Grund

der abweichenden Resultate unserer Versuche aufzufinden, so suchte ich nach einem Mittel, die Unmöglichkeit der Existenz einer Verbindung von Salpetersäure mit Harnstoff, die mehr als ein Atom Säure auf ein Atom Harnstoff enthielte, bei mehr als 100° C. direct zu be- weisen. Dies ist mir auf folgende Weise gelungen.

Eine in einem Platintiegel gut getrocknete, gewogene Quantität künstlich bereiteten Harnstoffs wurde näm- lich mit überschüssiger Salpetersäure versetzt und bei mög- lichst niedriger Temperatur sehr langsam eingedampft. Nachdem alle Flüssigkeit bei etwa 60° bis 80° C. ver- dampft war, wurde der Rückstand bei 100° anhaltend getrocknet und gewogen. Existierte nun eine Verbin- dung von einem Atom Harnstoff mit mehr als einem Atom Salpetersäure bei einer Temperatur von 100° und selbst noch darüber, wie aus Marchand's Versuchen hervorzugehen scheint, so müfste sie sich gewifs auf die oben angegebene Weise gebildet haben; ich hätte daher einen bedeutend gröfsen Zuwachs des Gewichts erhal- ten müfsten, als der durch die Elementaranalyse gefun- denen Zusammensetzung des salpetersauren Harnstoffs ent- spricht. Dies war aber nicht der Fall; im Gegentheil war der Gewichtszuwachs stets, wenn auch nur sehr un- bedeutend, geringer, als er nach dieser Formel seyn müfste. Der Grund davon ist, dass selbst bei so nie- driger Temperatur eine geringe Menge des Harnstoffs durch die Salpetersäure zersetzt wird. Es bildet sich ein wenig salpetersaures Ammoniak, welches ich mittelst Zu- satz von Platinchlorid zu der alkoholischen Auflösung der so erzeugten Verbindung leicht nachweisen konnte. Jedoch war stets nur so wenig davon vorhanden, dass erst nach längerer Zeit sich wenige Krystallchen von Am- moniumplatinchlorid an den Wänden des Gefäßes an- setzten. Es konnte daher das Resultat des Versuchs da- durch nur unbedeutend verändert werden, wie auch aus den folgenden Zahlen hervorgeht.

0,2558 Grm. Harnstoff nahmen, auf diese Weise be-

handelt, um 0,263 Grm. zu. Der salpetersaure Harnstoff besteht danach aus 49,31 Proc. Harnstoff und 50,69 Proc. Salpetersäure und Wasser.

0,317 Grm. Harnstoff gaben 0,641 Grm. salpetersauren Harnstoff. Die Zusammensetzung desselben wäre, hiernach berechnet, 49,45 Proc. Harnstoff und 50,55 Proc. Salpetersäure.

Aus 0,3708 Grm. Harnstoff erhielt ich auf die angegebene Weise 0,7544 Grm. salpetersauren Harnstoff. Dies würde einer Verbindung von 49,15 Proc. Harnstoff, und 50,85 Proc. Salpetersäure und Wasser, entsprechen.

Um auch den letzten Zweifel zu zerstreuen, bestimmte ich die Quantität Salpetersäure in dem salpetersauren Harnstoff, welcher nach diesem letzten Versuche erhalten worden war. Nach Behandlung desselben mit kohlensaurem Baryt erhielt ich aus der abfiltrirten Flüssigkeit 0,7074 Grm. schwefelsaure Baryterde. Dies entspricht 43,54 Proc. Salpetersäure oder 50,77 Proc. Salpetersäure und Wasser. Der hiernach aus dem Verlust bestimmte Harnstoff würde also 49,23 Proc. betragen, also fast genau eben so viel, als nach der obigen Rechnung in der Verbindung enthalten seyn musste.

Es ist durch diese Versuche also bewiesen, dass die Salpetersäure sich mit dem Harnstoff nur in Einem Verhältnis verbindet, und dass diese Verbindung aus einem Atom Harnstoff, einem Atom Salpetersäure und einem Atom Wasser besteht. Es muss daher auch die Quantität des Harnstoffs, welche in dem bei der Analyse gewonnenen salpetersauren Salze enthalten ist, nach der Formel $\text{N} + \text{C}_2\text{H}^+\text{N}^2\text{O}^2 + \text{H}$ berechnet werden. 100 Theile desselben enthalten also 48,86 Proc. Harnstoff. Da Simon sowohl wie Lehmann die Bestimmung dieses Stoffs auf die Annahme gegründet haben, dass die salpetersaure Verbindung in 100 Th. 52,78 Th. Harnstoff enthielte, so müssen sämtliche Zahlen, welche sie

erhalten haben, zu gross seyn, und zwar in den meisten Fällen um mehr als 2 p. M. des angewendeten Harns.

Da es nun bekannt ist, dass der salpetersaure Harnstoff in Wasser und in Salpetersäure nicht unlöslich ist, wie aus Lehmann's¹⁾ Versuchen unzweifelhaft hervorgeht, der fand, dass aus einer Lösung von einem Theil Harnstoff in 100 Theilen Wasser durch Zusatz selbst eines gleichen Volumens Salpetersäure von 1,322 spec. Gew. durchaus nicht Krystalle von salpetersaurem Harnstoff erhalten werden können, so schien mir die Genauigkeit der Methode der Bestimmung des Harnstoffs mit Salpetersäure sehr zweifelhaft. Ich machte daher folgende Versuche:

Eine gewogene Menge bei 100° C. getrockneten Harnstoffs wurde in möglichst wenig Wasser aufgelöst, und mit etwa dem zweifachen Volumen Salpetersäure von 1,30 spec. Gew., die frei von salpetriger Säure war, versetzt und mehrere Stunden in Eis gestellt. Der so erhaltene salpetersaure Harnstoff wurde auf einem gewogenen Filtrum filtrirt, und das in der Schale Zurückbleibende mit der vom Filtrum abtropfenden Flüssigkeit vollständig auf dasselbe hinaufgespült. Dann wurde das Filtrum vorsichtig ausgepreßt, der salpetersaure Harnstoff getrocknet und gewogen.

So erhielt ich aus 0,4387 Grm. Harnstoff 0,8075 Grm. salpetersaures Salz. Dieses enthält 0,3945 Grm. Harnstoff. Es sind also 0,0442 Grm. oder 10,08 Proc. der angewendeten Menge Harnstoff verloren gegangen.

0,5074 Grm. Harnstoff gaben eben so 0,9492 Grm. salpetersauren Harnstoff. Dies entspricht 0,4638 Grm. oder 91,40 Proc. des angewendeten Harnstoffs. Es waren also 8,60 Proc. desselben verloren gegangen.

Bei einem dritten Versuche preßte ich das Filtrum nicht aus, sondern trocknete es mit aller Flüssigkeit, welche in dasselbe eingezogen war. So erhielt ich aus 0,3665

1) Journal für praktische Chemie, Bd. 25, S. 10.

Grm. Harnstoff 0,7132 Grm. salpetersaures Salz. Dies enthält 0,3485 Grm. Harnstoff oder 95,09 Proc. des angewendeten Harnstoffs. Es mussten also 4,91 Proc. in der abfiltrirten Flüssigkeit enthalten seyn. Diese hinterliess beim Abdampfen und Trocknen 0,042 Grm. Rückstand, welcher nach der Rechnung 0,0205 Grm. oder 5,60 Proc. Harnstoff enthalten musste.

Diese Versuche zeigen, wie wenig man hoffen darf, nach dieser Methode zu richtigen Resultaten zu gelangen. Der Fehler, welcher dadurch entsteht, dass der salpetersaure Harnstoff, selbst in überschüssiger starker Salpetersäure, nicht unlöslich ist, wird freilich durch einen zweiten in Etwas compensirt, da man den Extractivstoff des Harns nicht vollständig von dem salpetersauren Harnstoff abscheiden kann; allein diese Compensation wird nie vollständig seyn können, und man bleibt stets ungewiss über die wahre Menge des Harnstoffs in dem untersuchten Harn. Da etwa 10 Proc. des in demselben enthaltenen Harnstoffs verloren gehen können, und ungefähr 30 p.M. desselben im concentrirten Harn enthalten seyn mag, so wird der Fehler, der dadurch entsteht, bis auf 3 p. M. und darüber steigen können; ein Fehler, der viel zu gross ist, als dass er diese analytische Methode empfehlenswerth erscheinen ließe.

Allein außer dem angeführten Grunde und dem längst bekannten, dass der Harnstoff, wenn seine verdünnten Lösungen abgedampft werden, sich zum Theil zersetzt, giebt es noch einen anderen, welcher gegen die Genauigkeit der quantitativen Bestimmung des Harnstoffs nach der von Lecanu, Simon und Lehmann angewendeten Methode spricht. Es ist nämlich neuerdings durch Werther¹⁾ bekannt geworden, dass die Verbindung von Kochsalz mit Harnstoff, welche ohne Zweifel im Harn enthalten ist, wenn man sie in concentrirter Lösung mit absolutem Alkohol versetzt, nicht zersetzt wird,

1) Journal für praktische Chemie, Bd. 35, S. 62.

sondern dass sich das Kochsalz mit dem Harnstoff auflost, und dass es nur dann fast ungelöst zurückbleibt, wenn man die trockne Verbindung mit absolutem Alkohol behandelt. Da man nun befürchten muss, dass, wenn man alles Wasser beim Abdampfen des Harns entfernen wollte, in der trocknen festen Masse, welche man dabei erhält, noch Harnstoff, durch absoluten Alkohol unausgezogen, zurückbleiben möchte, so muss man das Harnextract noch feucht mit demselben behandeln. Dann aber wird auch das Kochsalz mit in die Auflösung eingehen, und wird von dem salpetersauren Harnstoff nicht vollständig getrennt werden können. Eben so ist es, eben weil der salpetersaure Harnstoff in Salpetersäure nicht unlöslich ist, nicht möglich, ihn von den Extractivstoffen vollständig abzuscheiden.

Es ist daher augenscheinlich, dass eine bessere Methode der Bestimmung des Harnstoffs sehr wünschenswerth, ja nothwendig ist. Ich bemühte mich daher eine solche aufzufinden.

Unter den Verbindungen des Harnstoffs mit Säuren und Basen, welche man bis jetzt kennt, ist keine, deren Eigenschaften zu der Hoffnung berechtigte, durch Darstellung derselben den Harnstoff vollständig niederschlagen zu können. Es blieb mir daher nichts übrig, als zu versuchen, ihn aus den Zersetzungssproducten, welche mittelst starker Agentien aus ihm erhalten werden, zu bestimmen.

Es war nicht zu hoffen, dass es möglich seyn würde den Harnstoff mittelst kaustischer Alkalien vollständig in Kohlensäure und Ammoniak zu zersetzen, ohne zugleich aus den Extractivstoffen Ammoniak zu bilden. Ich suchte daher die zersetzende Einwirkung starker Säuren auf den Harnstoff zu dem Zweck zu benutzen.

Berzelius sagt in seinem Lehrbuche¹⁾: »Concentrirté Säuren mit Harnstoff vermischt bewirken sogleich

1) 3. Auflage, Bd. 9, S. 439.

seine Zersetzung; die Säure verbindet sich mit Ammoniak und Kohlensäure geht unter Aufbrausen fort.“ Hier nach hatte ich die Hoffnung beim Abdampfen des Harns mit irgend einer concentrirten Säure den Harnstoff in Kohlensäure und ein Ammoniaksalz der angewendeten Säure verwandelt zu sehen. Ich machte, um mich davon zu überzeugen, folgende Versuche.

Chemisch reiner Harnstoff wurde mit concentrirter Schwefelsäure und rauchender Salzsäure versetzt. Es zersetze sich derselbe in der Kälte durchaus nicht. Ja er konnte mit der rauchenden Salzsäure bis zum Kochen erhitzt werden, ohne sich unter Aufbrausen zu zersetzen. In der Auflösung fand sich zwar nach anhaltendem Kochen ziemlich viel Ammoniak; doch war immer noch zu viel unzersetzer Harnstoff in derselben enthalten, als dass ich dahin zu gelangen hoffen durste, dadurch die ganze Quantität Harnstoff endlich in Ammoniak und Kohlensäure zu zersetzen.

Die Einwirkung von kochender Salpetersäure auf Harnstoff habe ich nicht weiter untersucht, da sich, wenn sie mit Harn eingedampft wird, ohne Zweifel etwas salpetrichte Säure bilden kann, welche auf den Harnstoff heftig einwirkt, ohne ihn doch in Kohlensäure und Ammoniak zu zerlegen. Es bildet sich vielmehr durch ihre Einwirkung auf denselben Stickstoff und Kohlensäure, wie schon Vauquelin¹⁾ angiebt.

Daher suchte ich nun die Einwirkung der Schwefelsäure auf den Harnstoff näher zu studiren. Schon Dumas²⁾ hat nachgewiesen, dass derselbe durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure in Kohlensäure und Ammoniak zerlegt wird. Durch einen Versuch mit künstlich dargestelltem Harnstoff überzeugte ich mich von der Wahrheit dieser Angabe. Auch gelang es mir auf

1) *Annales de chimie*, T. XXXII, p. 110.

2) *Annales de chimie et de physique*, T. XLIV, p. 274.

keine Weise, Kohlenoxydgas in dem so erzeugten Gase nachzuweisen. Im Rückstande konnte das Ammoniak beim Zusatz von Kali leicht durch den Geruch erkannt werden, und das entweichende Gas wurde in Menge von kaustischem Kali absorbirt. Es kam daher nur darauf an, nachzuweisen, dass der Harnstoff durch Schwefelsäure wirklich so zerlegt wird, dass aus der Menge des Ammoniaks oder der Kohlensäure die des Harnstoffs berechnet werden könnte.

Zu dem Ende construirte ich folgenden Apparat: Ein mit atmosphärischer Luft gefülltes Gasometer wurde mit einem hohen Cylinder, welcher mit sehr concentrirter Kalilösung gefüllt war, so verbunden, dass das aus demselben ausströmende Gas durch diese Auflösung streichen musste. Aus diesem Cylinder führte ein Rohr die Luft durch den Tubulus einer kleinen, etwa 6 Loth Wasser fassenden Retorte, welche zur Aufnahme der Mischung von Harnstoff mit Schwefelsäure bestimmt war, so ein, dass sie erst dicht über der Oberfläche dieser Mischung aus dem Rohre trat. Mit der Retorte war eine kleine tubulirte Vorlage, in welcher das Ueberdestillirte (Wasser und etwas Schwefelsäure) sich ansammeln sollte, in der Weise luftdicht verbunden, dass das Ende des Retortenhalses nur sehr wenig in dieselbe hineinragte. In dem Tubulus war ein gebogenes Rohr angebracht, welches die durch den Apparat strömenden Gase in ein Glasrohr von böhmischen Gläse leitete, welches zur Hälfte mit geglühtem Kupferoxyd, zur anderen Hälfte aber mit geglühtem Chlorcalcium gefüllt war. Beide Stoffe waren durch einen langen Asbestpfropf von einander getrennt. Dieses Rohr lag in einem Liebig'schen Ofen, doch natürlich so, dass das Chlorcalcium, sobald gefeuert wurde, nicht heiss werden konnte. Das Kupferoxyd diente zur Aufnahme der etwa noch fortgehenden Schwefelsäure und der sich vielleicht bildenden schweflichten Säure. Ich habe mich nämlich durch Versuche

überzeugt, daß diese Säure, wenn sie, mit einem Ueberschus von atmosphärischer Luft gemengt, langsam über schwach glühendes Kupferoxyd streicht, Sauerstoff aufnimmt und Schwefelsäure bildet, die sich mit dem Kupferoxyd verbindet.

Die Versuche geschahen auf folgende Weise: In einem Platiotiegel wurde der zu denselben bestimmte künstlich dargestellte, vollkommen reine Harnstoff bei 100° C. so lange getrocknet, bis er nicht mehr an Gewicht abnahm. Dann wurde er mit Vorsicht aus dem Tiegel in die Retorte geschüttet, und dieser mit dem darin noch rückständigen Harnstoff wieder gewogen. Darauf brachte ich zu dem somit dem Gewichte nach bekannten Harnstoff etwas Wasser, um ihn darin aufzulösen, und zu dieser Auflösung concentrirte Schwefelsäure, und zwar etwa 6 bis 8 Grammen.

Nachdem nun der Apparat in der oben angegebenen Weise zusammengestellt war, überzeugte ich mich zuerst davon, daß er vollkommen luftdicht war. Dann wurde ein gewogener, mit concentrirter Lösung von kau-
stischem Kali gefüllter Liebig'scher Kaliapparat und ein gleichfalls gewogenes, mit geschmolzenem Kalihydrat gefülltes Rohr an dem freien Ende des Kupferoxyd und Chlorcalcium enthaltenden Rohrs befestigt. Jetzt leitete ich mittelst des Gasometers einen langsamem Strom atmosphärischer Luft durch den Apparat, brachte das Kupferoxyd zum sehr schwachen Rothglühen, und erhitze langsam die Mischung in der Retorte so gelinde, daß sie kaum kochte, bis das Wasser abdestillirt war, und daß dann die Temperatur des Inhalts nicht über 180° C. steigen konnte. Bei dieser Temperatur wurde die Retorte erhalten, bis sich nicht die geringste Spur mehr von Blasen aus der darin enthaltenen Flüssigkeit entwickelte und Dämpfe von Schwefelsäure sich in denselben zu bilden anfingen. Dann ließ ich den Apparat erkalten, setzte aber das Durchleiten von Gas noch mehr

als zwei Stunden lang fort, um mit Sicherheit alle Kohlensäure aus dem Apparate auszutreiben. Bei dem ersten Versuche war es schon früher abgebrochen worden, und ich erkläre mir daraus, dass die durch denselben erhaltene Kohlensäuremenge zu gering ausgefallen ist.

Die Menge der Kohlensäure konnte nun unmittelbar durch die Gewichtszunahme des Kaliapparats und Kalirohrs bestimmt werden. Der Rückstand in der Retorte aber wurde in eine Schale ausgegossen, mit Wasser der Rest herausgespült und die Flüssigkeit vorsichtig wieder eingedampft. Dann setzte ich zu der stark concentrirten, wieder erkaltenen Flüssigkeit etwas Salzsäure, darauf die gehörige Menge Platinchlorid, und endlich eine Mischung von Alkohol und Aether. Da aber die Flüssigkeit der Hauptmasse noch aus concentrirter Schwefelsäure bestand, so brauchte ich die Vorsicht, die Flüssigkeiten in der angegebenen Reihenfolge vorsichtig übereinander zu gießen, und sie dann erst schnell durcheinander zu mischen. Dadurch wurde eine allzugroße Erwärmung leicht vermieden. Wenn es mir begegnete, dass ich nicht hinreichend Platinchlorid zugesetzt hatte, was sehr leicht an dem entstandenen Niederschlag erkannt werden konnte, der schnell und schwer zu Boden sinkt, wenn hinreichend Platinchlorid hinzugesetzt worden ist, dagegen locker aufgeschwemmt bleibt, wenn noch schwefelsaures Ammoniak zugegen ist, so setzte ich einfach noch Platinchlorid hinzu. Dadurch verwandelte sich auch das gefällte schwefelsaure Ammoniak sogleich in Ammoniumplatinchlorid. Nachdem der Niederschlag so etwa 8 bis 10 Stunden gestanden hatte, wurde er abfiltrirt, mit ätherhaltigem Alkohol ausgewaschen, getrocknet, mit den bekannten Vorsichtsmaßregeln gechlüft und gewogen. Ein Atom Harnstoff musste auf die angegebene Weise zwei Atome Platin und zwei Atome Kohlensäure geben.

Wie ich schon oben erwähnte, war bei dem ersten Versuche die Menge der aufgefangenen Kohlensäure zu

gering, weil nicht lange genug atmosphärische Luft durch den Apparat geleitet worden war. Bei der zweiten, dritten und vierten mifglückte die Bestimmung des Platins.

I. Aus 0,386 Grm. Harnstoff erhielt ich so 0,274 Grm. Kohlensäure und 1,257 Grm. Platin. Ersteres würde 0,3756 Grm. oder 97,31 Proc., und dieses 0,3844 Grm. oder 99,59 Proc. Harnstoff entsprechen. Der Verlust beträgt also nach ersterer Bestimmung 2,69, nach letzterer 0,51 Proc.

II. Aus 0,312 Grm. Harnstoff erhielt ich 0,2273 Grm. Kohlensäure, was 0,3116 Grm. oder 99,87 Proc. Harnstoff entspricht. Es ist also 0,13 Proc. verloren gegangen.

III. 0,449 Grm. Harnstoff gaben 0,3263 Grm. Kohlensäure. Daraus berechnet man 0,4472 Grm. oder 99,60 Proc. Harnstoff. Es sind also 0,40 Proc. Harnstoff verloren gegangen.

IV. 0,4557 Grm. Harnstoff gaben 0,3322 Grm. Kohlensäure, d. h. 0,4554 Grm. oder 99,93 Proc. Harnstoff. Verlust 0,07 Proc.

V. 0,4808 Grm. Harnstoff gaben 0,349 Grm. Kohlensäure und 1,579 Grm. Platin. Ersteres entspricht 0,4784 Grm. oder 99,50 Proc., letzteres 0,4828 Grm. oder 100,42 Proc. Harnstoff.

VI. Aus 0,4665 Grm. Harnstoff erhielt ich 0,339 Grm. Kohlensäure, entsprechend 0,4647 Grm. oder 99,61 Proc. Harnstoff und 0,1519 Grm. Platin, entsprechend 0,4645 Grm. oder 99,57 Proc. Harnstoff.

VII. 0,2382 Grm. Harnstoff gaben, auf die angegebene Weise behandelt, 0,1743 Grm. Kohlensäure und 0,777 Grm. Platin. Jenes entspricht 0,239 Grm. oder 100,34 Proc., dieses 0,2376 Grm. oder 99,75 Proc. Harnstoff.

Man ersieht aus diesen Versuchen, dass in der That die Quantität des Harnstoffs durch die Menge der durch Einwirkung heißer Schwefelsäure erzeugten Kohlensäure oder des Ammoniaks der Quantität nach bestimmt wer-

den kann. Aus dem Gewichte der Kohlensäure die Quantität des Harnstoffs im Harn zu bestimmen, ist wegen des dazu nöthigen complicirten Apparats nicht bequem. Auch wäre diese Methode gewifs weniger genau, da wegen des niedrigen Atomgewichts der Kohlensäure, gegen das des Platins gehalten, schon ein kleiner Fehler im Versuche einen bedeutenden Fehler des Resultats verursachen könnte. Es liegt mir daher nur ob, die Anwendbarkeit der Methode, den Harnstoff im Harn aus dem durch Schwefelsäure gebildeten Ammoniak mittelst Platinchlorid zu bestimmen, nachzuweisen.

Zunächst handelt es sich jetzt darum, zu zeigen, ob nicht die Anwesenheit des Kalis in jedem Harn die Anwendung dieser Methode unmöglich mache. Zugleich schien es mir nothwendig, mich zu überzeugen, dass in der That, wie Liebig in seinem Aufsatz: »Ueber die Constitution des Harns des Menschen und der fleischfressenden Thiere«¹⁾, nach einem Versuche von Schlossberger behauptet, kein Ammoniak, oder doch nur un wesentliche Spuren davon, im frisch gelassenen Harn ent halten seyen. Zu diesem letzten Zweck versetzte ich ganz frisch gelassenen Harn mit Platinchlorid, etwa dem dreifachen absoluten Alkohols und dem einfachen Volumen Aether. Der dadurch gebildete Niederschlag wurde abfiltrirt und mit ätherhaltigem Alkohol gut ausgewaschen. Er konnte noch phosphorsaure und schwefelsaure Salze neben Kaliumplatinchlorid und vielleicht neben Ammoniumplatinchlorid enthalten. Nachdem dieser Niederschlag getrocknet worden war, wurde er in das Filtrum eingehüllt, in einem gewogenen, gut zugedeckten Platintiegel ge glüht, bis aus dem rothglühenden Tiegel keine Dämpfe mehr entwichen. Nach dem Erkalten des Tiegels wurde sein Inhalt mit kochender verdünnter Salzsäure mehrmals ausgezogen und die Flüssigkeiten in einer Porcellanschale abfiltrirt, dann der Tiegel mit Wasser so lange ausge-

1) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 50, S. 195.

waschen, bis die vom Filtrum abfließende Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirte. Der Tiegel, wie das Filtrum, wurden nun getrocknet, dieses in jenem vollständig verbrannt und gewogen. Auf diese Weise erhielt ich, nach Abzug der Asche des Filtrums, eine Menge Platin, die dem Kali und Ammoniak im Harn entsprechen würde, wenn dieses vorhanden wäre. Aus dem Filtrat erhielt ich nach dem Abdampfen mittelst Platinchlorid und Alkohol einen Niederschlag von Kaliumplatinchlorid, der noch phosphorsaure und schwefelsaure Salze enthalten konnte. Ammoniumplatinchlorid war natürlich nicht mehr in dem Niederschlage vorhanden. Wurde das Filtrum mit diesem Niederschlag eben so behandelt, wie oben, so konnte die Quantität Platin, welche der Menge des Kalis im Harn entspricht, bestimmt werden. War kein Ammoniak vorhanden, so musste das Gewicht beider erhaltenen Mengen Platin gleich seyn. Da dies aber nicht der Fall war, wie die folgenden Versuche zeigen, so ist die Gewichtsdifferenz nicht anders als durch die Anwesenheit des Ammoniaks zu erklären.

Etwa 80 Grm. Harn gaben nämlich 0,509 Grm. und 0,1913 Grm. Platin, jenes dem Kalium- und Ammoniumplatinchlorid, dieses nur dem Ammoniumplatinchlorid entsprechend.

Aus etwa 50 Grm. Harn erhielt ich 0,538 Grm. und 0,309 Grm. Platin, wovon jenes dem Kali und Ammoniak, dieses dem Kali allein entspricht. Die Differenz von 0,229 Grm. giebt das Gewicht des Platin, welches dem Ammoniak allein entspricht. Um mich mit Bestimmtheit zu überzeugen, dass diese Differenzen der beiden Quantitäten Platin wirklich in der Gegenwart von Ammoniak ihren Grund haben, fällte ich noch mehrmals von verschiedenen gesunden Personen frisch gelassenen Harn auf die angegebene Weise mit Platinchlorid, absolutem Alkohol und Aether, und behandelte den gut ausgewaschenen, mit Wasser angeschüttelten Niederschlag

in der Wärme anhaltend mit Schwefelwasserstoffgas. Die vom Schwefelplatin abfiltrirte Flüssigkeit wurde eingedampft, und der trockne Rückstand in einem trocknen Reagirgläschchen erhitzt. Es sublimirte stets eine nicht unbedeutende Menge Salmiak, der leicht als solcher erkannt werden konnte. Der nicht flüchtige Rückstand wurde nur grau, nicht schwarz gefärbt, ein Beweis, dass die bedeutende Menge des im Sublimat enthaltenen Ammoniaks nicht erst bei der Sublimation selbst aus organischen Stoffen gebildet seyn konnte. Ob dieses Ammoniak der schon in der Blase eingeleiteten Zersetzung des Harnstoffs seinen Ursprung verdankt, oder auf welche Weise es sonst in den Harn gelangt ist, lasse ich unentschieden.

Da nun nach diesen Versuchen sowohl Kali als Ammoniak im Harn enthalten ist, so schien es, als wenn die Methode, den Harnstoff aus dem aus ihm gebildeten Ammoniak mittelst Platinchlorid zu bestimmen, auch nicht die gewünschte Genauigkeit haben würde. Allein ich hoffte, dass sich die Menge des Kalis und des Ammoniaks im Harn würde genau bestimmen lassen, und dass also mittelst dieser Correction, durch welche zugleich noch zwei andere Stoffe ihrer Quantität nach bestimmt würden, dennoch eine vollkommene Genauigkeit in jene Methode gebracht werden könne.

Um mich davon zu überzeugen, fällte ich drei verschiedene, gewogene Mengen desselben frisch gelassenen Harns, und bestimmte die darin enthaltenen Mengen Ammoniak und Kali auf die oben angegebene Weise. Was das Abwägen von verschiedenen Portionen desselben Harns anbetrifft, so will ich hier erwähnen, wie ich dabei operirte, um die durch Verdunstung der Flüssigkeit leicht eintretenden Fehler möglichst zu vermeiden. Ich wählte dazu ein kleines, mit einer Zange leicht zu handhabendes Becherglas, welches mit dem Harn gefüllt und mit einem runden Deckglas bedeckt wurde. Es ent-

bielt die ganze Menge des zu den verschiedenen Versuchen bestimmten Harns. An einer Stelle war der Rand des Gläschens mit Talg bestrichen, und hier wurde, nachdem es auf der Waage sich in's Gleichgewicht der Temperatur mit dem umgebenden Medium gesetzt hatte und gewogen worden war, ein Theil der Flüssigkeit mittelst der Zange in das dazu bestimmte Gefäß gegossen. Dann wurde das Gläschen schnell wieder auf die Waage gebracht, zudeckt und gewogen. Nun gofs ich eine neue Portion auf dieselbe Weise aus, wog wieder und so fort, bis ich die gehörige Anzahl gewogener Portionen Harn hatte. Auf diese Weise verfuhr ich bei allen folgenden Versuchen.

Von demselben frisch gelassenen Harn gaben:

I. 17,6742 Grm. 0,1945 Grm., also 11,00 p. M. Platin, welches als Kalium- und Ammoniumplatinchlorid aus demselben niedergefallen war. Die Bestimmung des Platins, welches dem Kaliumplatinchlorid allein entsprach, missglückte durch einen Zufall.

II. 14,0766 Grm. gaben 0,1535 Grm., also 10,90 p. M. Platin, welches dem Kali und Ammoniak im Harn entspricht, und 0,0387 Grm. oder 2,75 p. M. Platin, das dem Kali entspricht. Hieraus folgt, dass der Harn 1,315 p. M. Kali und 2,16 p. M. Ammoniak enthielt.

III. 14,430 Grm. gaben 0,1595 Grm. oder 11,05 p. M. und 0,040 Grm. oder 2,77 p. M. Platin, wovon ersteres dem Kalium- und Ammoniumplatinchlorid, letzteres nur dem Kaliumplatinchlorid seinen Ursprung verdankt. Danach enthielt der Harn 1,325 p. M. Kali und 2,19 p. M. Ammoniak.

Die Uebereinstimmung der Resultate lässt nichts zu wünschen übrig. Sie ist grösser, als ich es selbst gehofft hatte. Ich stelle die Resultate zur besseren Uebersicht neben einander.

Es wurden erhalten:

I. II. III.

Aus der Summe des

Kalium- und Ammo-

moniumplatinchlorids 11,00 p. M. 10,90 p. M. 11,05 p. M. Platin.

Aus dem Kaliumpla-

tinchlorid

-

2,75 p. M.

2,77 p. M. Platin.

Im Ammoniumplati-

chlorid waren also

-

8,15 p. M.

8,28 p. M. Platin.

Es waren demnach in dem Harn enthalten:

II. III.

Kali 1,315 p. M. 1,325 p. M.

Ammoniak 2,16 p. M. 2,19 p. M.

Nachdem ich somit die Frage, ob die Gegenwart des Ammoniaks und Kalis im Harn der Bestimmung des Harnstoffs aus dem daraus gebildeten Ammoniak so hindernd entgegentreten müsse, dass sie dadurch unbrauchbar würde, verneinend beantwortet hatte, handelte es sich jetzt darum, ob die übrigen Stoffe, welche im Harn vorhanden sind, nicht gleichfalls, mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, Ammoniak erzeugen.

Zuerst untersuchte ich, wie sich Harnsäure zu concentrirter Schwefelsäure verhält. Bekanntlich bildet sie mit derselben, nach Fritsche ¹⁾), eine Verbindung, welche, wie dieser schon gefunden hat, ungefähr bei 150° C. zersetzt wird. Welcher Art diese Zersetzung sey, giebt er aber nicht an. Als ich vollkommen reine Harnsäure ²⁾ und Schwefelsäure mit einander bis 180° C. er-

1) Journal für praktische Chemie, Bd. 14, S. 243. (1838.)

2) Die Säure war analysirt worden, um ihre Reinheit bestimmt nachzuweisen. Die Resultate der Analysen sind:

	I.	II.	Berechnet.
Kohlenstoff	35,72	35,57	35,61
Wasserstoff	2,46	2,47	2,37
Stickstoff	—	—	33,57
Sauerstoff	—	—	28,45
			100.

hitzte, entstand ein starkes Aufbrausen, und schweflichte Säure war durch den Geruch leicht wahrzunehmen. Im Rückstande fand ich Ammoniak in nicht unbedeutender Menge. Als ich die biebei entweichenden Gase über Quecksilber auffing, konnte ich darin neben schweflicher Säure leicht Kohlensäure und Kohlenoxydgas nachweisen.

Hiernach erschien mir anfänglich die Anwendbarkeit der Methode, aus der Quantität des aus dem Harnstoff mittelst Schwefelsäure erzeugten Ammoniaks die Menge desselben zu bestimmen, sehr zweifelhaft. Allein da einestheils die Menge der im Harn enthaltenen Harnsäure nur sehr gering ist, indem sie in der Regel nicht 1 p. M. desselben übersteigt, andererseits aber der größte Theil oder fast die ganze Menge derselben mittelst Salzsäure abgeschieden werden kann, so gab ich es dennoch noch nicht auf, diese Versuche weiter fortzusetzen.

Zunächst kam es darauf an, zu bestimmen, wie viel Ammoniak aus reiner Harnsäure gebildet werden könne, wenn man sie mit Schwefelsäure bei 180° C. so lange erhitzt, bis keine Gasentwicklung mehr stattfindet. Um die Quantität des Ammoniaks zu bestimmen, wurde die dadurch erhaltene ammoniakhaltige Schwefelsäure mit Wasser verdünnt, filtrirt und das Filtrum gut ausgewaschen. Darauf dampfte ich die Flüssigkeit ein, bis kein Wasser mehr entwich, setzte etwas Salzsäure, Platinchlorid in gehöriger Menge und ätherhaltigen Alkohol hinzu, und mischte die Flüssigkeiten. Aus dem Niederschlage wurde auf die bekannte Weise durch Glühen und Verbrennen des Filtrums das Platin rein erhalten und gewogen. Aus dem Gewichte desselben wurde die Menge des Ammoniaks berechnet.

So erhielt ich aus 0,2433 Grm. Harnsäure 0,5177 Grm. Platin. Dies entspricht 0,1372 Grm. Ammoniak, oder 0,0743 Grm., d. h. 30,54 Proc. Stickstoff. Da die Harnsäure 33,57 Procent Stickstoff enthält, so war der

gröfste Theil, aber nicht die ganze Menge des Stickstoffs derselben in Ammoniak verwandelt worden.

Da nun im Harme durchschnittlich 1 p. M. Harnsäure enthalten ist, so würde man unter der Voraussetzung, dass die ganze Menge des in derselben enthaltenen Stickstoffs durch Einwirkung der Schwefelsäure in Ammoniak verwandelt wird, 0,62 p. M. Ammoniak zu viel erhalten, d. h. 0,71 p. M. Harnstoff zu viel, wenn man nicht die Harnsäure vorher abschiede. Für genaue Analysen wäre es daher erforderlich, sie auf die bekannte Weise mittelst Salzsäure abzuscheiden, ehe man den Harn mit Schwefelsäure abdampfte. Die Anwesenheit jener Säure ist natürlich ohne Einfluss auf das Resultat, da auch sie den Harnstoff in Ammoniak und Kohlensäure zerlegt, obgleich weit weniger energisch, als concentrirte Schwefelsäure.

Es fragte sich nun, wie sich die Extractivstoffe des Harns gegen Schwefelsäure verhalten. Bekanntlich können wir sie nicht alle von dem Harnstoff mit vollkommener Genauigkeit scheiden. Doch durfte ich es nicht unterlassen, wenigstens zu untersuchen, ob diejenigen Extractivstoffe desselben, welche sich vollkommen von ihm scheiden lassen, dadurch kein Ammoniak bilden.

Zu dem Zweck extrahirte ich den bei der Verdampfung von 8 bis 10 Unzen frischen Harns bleibenden Rückstand mit absolutem Alkohol, und wusch das nicht Gelöste damit aus. Dieses wurde in wenigem Wasser aufgelöst, und die darin ungelöst bleibenden harnsauren und phosphorsauren Salze der alkalischen Erden abfiltrirt, endlich die Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockne gebracht. Die Auflösung in absolutem Alkohol versetzte ich mit basisch essigsaurem Bleioxyd so lange, als dadurch noch ein Niederschlag entstand, filtrirte und wusch ihn mit Alkohol aus. Diese Bleioxydverbindung wurde noch feucht mit Wasser angerührt, mit Schwefelwasserstoffgas zersetzt, das entstandene Schwefelblei abfiltrirt

und die Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockne gebracht. Beim Abdampfen entwickelten sich zuletzt Dämpfe von Salzsäure, die ohne Zweifel dem in der alkoholischen Flüssigkeit mitgefallten Chlorblei ihren Ursprung verdanken, und die Masse färbte sich schwarz. Diese beiden so erhaltenen extractartigen Massen wurden in wenig Wasser gelöst, die Lösungen mit einander gemischt und von Neuem im Wasserbade abgedampft. Ich hoffte so, diese Extractivstoffe zwar mit den löslichen Salzen des Harns gemischt, aber doch frei von Harnstoff erhalten zu haben.

Nachdem diese Masse unter stetem Umröhren so weit abgedampft worden war, dass sie nach dem Erkalten zwischen den Fingern geknetet werden konnte, ohne bedeutend an denselben anzukleben, wurden zwei Portionen davon abgewogen, wovon ich die eine sogleich in wenig Wasser und Salzsäure auflöste. Dann wurde Platinchlorid und ätherhaltiger Alkohol hinzugesetzt, der Niederschlag nach sechs Stunden abfiltrirt, getrocknet, geäugt und mit salzsäurehaltigem Wasser die darin löslichen Stoffe ausgezogen. Das so erhaltene Platin wurde geäugt und gewogen. Die andere Portion des Extracts wurde gleichfalls in wenig Wasser in einem großen Platinriegel gelöst, mit concentrirter Schwefelsäure versetzt, und damit bis zu 180° C. so lange erhitzt, bis keine Gasentwicklung mehr stattfand. Dann wurde der Rückstand mit Wasser verdünnt, filtrirt, das Filtrat ausgewaschen, die abfiltrirte Flüssigkeit abgedampft, mit etwas Salzsäure, Platinchlorid und ätherhaltigem Alkohol versetzt, und der erhaltene Niederschlag wie in dem ersten Versuche behandelt. Die Mengen des in beiden Versuchen erhaltenen Platins, auf 100 Theile berechnet, mussten gleich seyn, wenn durch Einwirkung der Schwefelsäure kein Ammoniak gebildet war.

Ich erhielt aus 0,5195 Grm. des mit Schwefelsäure behandelten Extracts 0,1215 Grm. Platin, und aus 0,719

Grm. desselben, welche nicht mit Schwefelsäure behandelt waren, 0,125 Grm. Platin. Ersteres beträgt in Procenten des angewendeten Extracts 23,39, letzteres 17,39. Es war also wirklich, und zwar 6 Proc. mehr Platin aus dem mit Schwefelsäure behandelten Extract erhalten worden. Allein die zu dem Versuche mit Schwefelsäure angewendete Menge des Extracts betrug mehr als $\frac{1}{3}$ des aus 8 bis 10 Unzen erhaltenen Quantum, es würde also, wenn ich die am wenigsten günstigen Zahlen auswähle, etwa 10 Grm. Harn 0,006 Grm. Platin zu viel gegeben haben, das heist 0,6 p. M. Dies entspricht aber 0,18 p. M. Harnstoff, also einer so unbedeutenden Menge, dass sie auf das Resultat keinen wesentlichen Einfluss hat. Allein ich vermuthe, dass noch etwas Harnstoff in dem Extracte enthalten seyn möchte, und dass dieser Ueberschuss an Platin davon abzuleiten sey.

Um dies zu untersuchen fällte ich die concentrirte wässrige Lösung der noch übrigen Menge des Extracts mit absolutem Alkohol, und schlug das Filtrat mit basisch essigsaurem Bleioxyd nieder. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit wurde das überschüssig zugesetzte Bleioxyd gefällt, das Filtrat eingedampft und mit Salpetersäure versetzt. Es bildeten sich in der That nach einiger Zeit unter dem Mikroskop leicht erkennbare Krystallchen von salpetetersaurem Harnstoff. Aufserdem mussten auch Spuren von Harnsäure in diesem Extracte seyn, da sie in Wasser nicht ganz unlöslich ist, und auch diese muss zu diesem Platinüberschuss beigetragen haben.

Da ich glaubte, dass der Grund, weshalb der Harnstoff nicht vollständig entfernt worden sey, darin liegen möchte, dass die durch absoluten Alkohol extractartig ausgeschiedenen Stoffe den Harnstoff eingeschlossen haben möchten, so dass sie durch absoluten Alkohol nicht ausgewaschen werden konnten, so zog ich bei einem zweiten Versuche diese extractiven Stoffe mehrfach mit heißem absoluten Alkohol aus, nachdem sie vorher je-

desmal mittelst etwas Wasser in den syrpartigen Zustand versetzt worden waren, verfuhr aber sonst eben so wie vorher.

Aus 0,5925 Grm. des mit Schwefelsäure behandelten Extracts erhielt ich 0,188 Grm. Platin, und aus 0,7945 Grm. desselben, die nicht mit Schwefelsäure behandelt waren, 0,206 Grm. Platin, oder in Procenten 31,7 und 25,9 Platin. Ich hatte also auch hier 5,8 Proc. Platin zu viel aus den mit Schwefelsäure behandelten Extractivstoffen erhalten. Dies würde, freilich nur nach ungefährer Schätzung der Gewichte der angewendeten Menge Harn und des daraus erhaltenen Extracts, etwa 0,15 bis 0,17 p. M. Harnstoff zu viel ergeben, wenn die Extractivstoffe des Harns Veranlassung zu dieser Ammoniakbildung wären. Ich fand aber auch in diesen extractartigen Stoffen auf die oben angegebene Weise noch Spuren von Harnstoff; es ist also gewiss, dass wenigstens noch ein Theil des Ueberschusses an Platin dem noch nicht ganz entfernten Harnstoff seinen Ursprung verdankt; im höchsten Grade wahrscheinlich ist es aber, dass er allein dadurch und durch die Anwesenheit von Spuren Harnsäure zu erklären ist.

Ich wiederholte den Versuch jetzt noch einmal, doch so, dass ich den in absolutem Alkohol unlöslichen Theil besonders untersuchte, und dass ich den darin löslichen Theil aus seiner wässrigen Lösung, um das Chlorblei möglichst entfernen zu können, mit basisch essigsaurem Bleioxyd niederschlug, den ausgewaschenen Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzte und die Flüssigkeit zur Trockne abdampfte. Es blieb ein braunes Extract zurück, wovon ein Theil in Alkohol gelöst und mit Platinchlorid versetzt, auch nach langer Zeit keinen Niederschlag gab. Die noch übrige Menge desselben wurde mit etwas Wasser und concentrirter Schwefelsäure versetzt, und auf die Weise behandelt, wie oben. Die so erhaltene Flüssigkeit enthielt ebenfalls bei zwei Versu-

eben keine Spur von Ammoniak. Denn als sie mit Wasser verdünnt und filtrirt, das Filtrat wieder abgedampft, und mit Platinchlorid und ätherischem Alkohol versetzt wurde, schied sich auch nach langer Zeit kein Ammoniumplatinchlorid ab. Es ist also sicher, dass diejenigen Extractivstoffe des Harns, welche in absolutem Alkohol auflöslich und durch essigsäures Bleioxyd aus wässriger Lösung fällbar sind, durch die Behandlung mit Schwefelsäure kein Ammoniak bilden.

Zur Darstellung der in absolutem Alkohol unlöslichen Extractivstoffe hatte ich bei dem ersten, jetzt zu erwähnenden Versuche 280 Grm. Harn angewendet. Die ganze Menge des daraus erhaltenen Extracts betrug 1,268 Grm. Davon wurden 0,397 Grm. mit Schwefelsäure, Platinchlorid und ätherhaltigem Alkohol wie oben behandelt. Ich erhielt daraus 0,167 Grm. oder 42,07 Proc. Platin. 0,398 Grm. des Extracts, die nicht mit Schwefelsäure behandelt, sondern unmittelbar in Wasser gelöst, und mit Platinchlorid und ätherhaltigem Alkohol gefällt worden waren, gaben 0,136 Grm. Platin oder 34,17 Proc. 100 Th. des Extracts gaben also, mit Schwefelsäure behandelt, 7,90 Th. Platin mehr, als wenn sie nicht mit dieser Säure behandelt worden wären. Dies beträgt auf die ganze Menge des aus 280 Grm. erhaltenen Extracts, d. h. auf 1,268 Grm. berechnet, 100,17 Grm. Platin. 280000 Th. Harn gaben also 100,17 Th. Platin, welches, wenn das durch dasselbe nachgewiesene Ammoniak wirklich nicht aus noch nicht vollständig abgeschiedenem Harnstoff oder aus Spuren von Harnsäure, sondern aus den Extractivstoffen gebildet worden wäre, einen Ueberschuss von 30,63 Th. Harnstoff auf die angegebene Menge Harn oder von 0,11 p. M. ausmachen würde. Selbst diels angenommen, würde also diese hiedurch veranlafste Differenz so gering seyn, dass sie auf die Güte der Methode der Bestimmung des Harnstoffs nicht von Einfluss ist. Ich bin aber der Meinung, dass auch hier noch die An-

wesenheit geringer Mengen von Harnstoff und Harnsäure die Ursache dieser Ammoniakbildung war, obgleich es mir in diesem Falle nicht gelang, sie nachzuweisen.

Als ich denselben Versuch noch einmal wiederholte, erhielt ich aus 240 Grm. Harn 1,701 Grm. eines Extractes, wovon 0,5657 Grm., mit Schwefelsäure behandelt, 0,146 Grm. oder 25,81 Proc. und 0,4993 Grm., die nicht mit Schwefelsäure behandelt waren, 0,0945 Grm. oder 18,93 Proc. Platin lieferten. 100 Th. des Extracts gaben also 6,88 Th. Platin mehr nach Einwirkung der Schwefelsäure, als vor derselben. 1,701 Th. des Extracts gaben also 117,03 Th. Platin, und dies würde 35,79 Th. Harnstoff entsprechen. Dieses beträgt, auf den Harn berechnet, 0,15 p. M. Also auch hier wäre der Fehler so unbedeutend, daß er auf das Resultat keinen wesentlichen Einfluß hätte, wenn ich diese Differenz auch als einen Fehler anerkennen müßte. Aber in der noch übrigen Menge des Extracts konnte ich noch eine, wenn auch höchst geringe Spur Harnstoff nachweisen. Es ist dieselbe also wenigstens nicht ganz, wahrscheinlich aber gar nicht auf Rechnung der Extractivstoffe zu schreiben.

Hiebei mußt ich noch darauf aufmerksam machen, daß die hiedurch nachgewiesene Schwierigkeit, mit der man bei Abscheidung des Harnstoffs von den Extractivstoffen des Harns mittelst absoluten Alkohols zu kämpfen hat, einen neuen Grund für die Ungenauigkeit der früheren Methode der Bestimmung des Harnstoffs liefert.

Endlich habe ich noch einen Versuch gemacht mit denjenigen Extractivstoffen, welche aus frischem Harn unmittelbar durch basisch essigsaurer Bleioxyd gefällt werden. Ich versetzte 300 Grm. Harn mit einem Ueberschus derselben, filtrte den Niederschlag ab und wusch ihn mit Wasser aus. Darauf rührte ich ihn mit Wasser an, und zersetzte ihn mit Schwefelwasserstoffgas. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit wurde im Was serbade eingedampft. Von dem noch feuchten, 1,608 Grm.

wie-

wiegenden Rückstände wurden 0,4125 Grm. und 0,551 Grm. abgewogen. Jene wurden in wenig salzsäurehaltigem Wasser gelöst, und mit Platinchlorid, Alkohol und Aether versetzt. Es fiel nur ein wenig phosphorsaure Kalkerde nieder. In dem geglühten Niederschlage konnte nicht eine Spur Platin entdeckt werden.

Die andere Portion des Extracts (0,551 Grm.) wurde, wie oben, mit Schwefelsäure, Platinchlorid etc. behandelt. Ich erhielt daraus 0,0085 Grm. Platin. Dieses beträgt auf 1000 Th. des Harns 0,083 Th. Platin, und dies würde bei der Berechnung des Harnstoffs einen Fehler von 0,025 p. M. veranlassen. Es ist aber wohl keinem Zweifel unterworfen, dass diese geringe Ammoniakbildung durch die Gegenwart einer Spur Harnsäure zu erklären ist. Denn durch basisch essigsaures Bleioxyd müsste auch harnsaures Bleioxyd sich bilden, welches, nach Bensch¹⁾), in Wasser, Alkohol und Aether ganz unlöslich ist. Wurde das Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff abgeschieden, so müsste sich eine geringe Spur dadurch frei gewordene Harnsäure in dem Wasser auflösen, welche also auch im Extracte enthalten seyn müsste.

Die übrigen extractartigen Materien des Harns von Harnstoff rein zu erhalten, ist mir bis jetzt nicht gelungen. Ich konnte daher nur versuchen, es möglichst wahrscheinlich zu machen, dass bei Einwirkung der Schwefelsäure auf den Harn bei einer Temperatur, die nur bis 180° C. steigt, der Harnstoff und die Harnsäure allein es sind, welche die Bildung von Ammoniak veranlassen können. Ich benutzte dazu die Thatsache, dass der Harnstoff bei der angegebenen Zersetzung gleiche Atome Kohlensäure und Ammoniak liefert. Bildete ein anderer Stoff aus dem Harn bei dieser Einwirkung nur Kohlensäure oder nur Ammoniak, so konnte das Verhältnis dieser beiden Stoffe nicht das angegebene bleiben. Bildete er

1) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 54, S. 206.

Poggendorff's Annal. Bd. LXVI.

aber beides, so würde es höchst unwahrscheinlich seyn, dass sie gerade in demselben Verhältniss daraus erzeugt werden sollten, wie aus dem Harnstoff, und nur wenn dieses der Fall wäre, würde das Verhältniss der aus dem Harn mittelst Schwefelsäure erzeugten Menge Ammoniak und Kohlensäure dasselbe bleiben, wie wenn sie aus reinem Harnstoff entstanden wären. Erzeugt sich also durch Schwefelsäure aus dem Harn so viel Ammoniak und Kohlensäure, dass ihr Gewicht im Verhältniss ihrer Atomgewichte steht, so ist mit Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass nur der Harnstoff zur Bildung sowohl dieser Kohlensäure, als dieses Ammoniaks beigetragen hat.

Da aber aus dem Obigen hervorgeht, dass auch die Harnsäure Kohlensäure und Ammoniak bei Einwirkung von Schwefelsäure bildet, so musste entweder diese vor dem Versuche abgeschieden, oder nachgewiesen werden, dass die Kohlensäure und das Ammoniak, welche dadurch aus ihr erzeugt werden, gleichfalls im Verhältniss ihrer Atomgewichte stehen. Erstes war nicht möglich, da der Harn zu dem Ende mit Salzsäure lange Zeit hätte stehen müssen, während dessen ohne Zweifel schon Harnstoff zersetzt werden, also Kohlensäure entweichen musste. Um letzteres nachzuweisen, stellte ich mir einen Apparat zusammen, welcher im Wesentlichen eben so construirt war, wie der oben, als ich von der Einwirkung der Schwefelsäure auf reinen Harnstoff sprach, beschriebene. Nur musste um deswillen eine Aenderung eintreten, weil bei Einwirkung der Schwefelsäure auf Harnsäure auch Kohlenoxydgas, welches, über glühendes Kupferoxyd geleitet, die Menge der Kohlensäure hätte vermehren müssen, gebildet wird, was bei dem Harnstoff, wie oben erwähnt, nicht der Fall ist. Deshalb schaltete ich an Stelle des mit Kupferoxyd und Chlorcalcium gefüllten Rohrs ein anderes ein, in welchem mit feuchtem Bleisuperoxyd überdeckte Glasscherben enthalten waren, mit welchem ich ein Chlorcalciumrohr verband. Jenes

war zur Aufnahme der Dämpfe von Schwefelsäure und der schweflichten Säure bestimmt.

Ich ließ nun in dem Apparate Schwefelsäure auf Harnsäure auf dieselbe Weise einwirken, auf welche ich, wie oben erwähnt, den Harnstoff durch sie zersetzte. Die Operation war ganz dieselbe wie bei den genannten Versuchen, mit der einzigen Abänderung, welche notwendig durch die Vertauschung des mit Kupferoxyd gefüllten Rohrs mit einem anderen, das feuchtes Bleisuperoxyd enthielt, bedingt war.

Aus 0,3133 Grm. Harnsäure erhielt ich 0,2125 Grm. Kohlensäure und 0,677 Grm. Platin. Nimmt man an, daß 1000 Th. Harn durchschnittlich einen Theil Harnsäure enthalten, so würde der Gewichtszuwachs der Kohlensäure und des Platins, welcher wegen der Anwesenheit der Harnsäure zu den aus dem Harnstoff erhaltenen Quantitäten derselben hinzukommen müßt, 0,68 und 2,16 p. M. betragen. Diese Zahlen stehen nicht ganz genau im Verhältnisse der Atomgewichte der Kohlensäure und des Platins, sie weichen aber nur wenig von diesem Verhältnis ab, und berechnet man die diesen Mengen entsprechenden Quantitäten Harnstoff, so würde die Differenz derselben den Fehler angeben, welcher höchstens bei den beabsichtigten Versuchen durch die Anwesenheit der Harnsäure veranlaßt werden würde. Diese Quantitäten Harnstoff betragen aber 0,93 und 0,66 p. M. des angewendeten Harns. Der Fehler würde also 0,27 p. M. betragen, und zwar würde so viel Harnstoff *zu viel* aus der Menge der Kohlensäure berechnet werden müssen. Wenn man aber an Harnsäure sehr armen Harn zu den Versuchen wählte, so würde dieser Fehler noch bedeutend verringert werden. Ich hielt daher dafür, daß bei Anwendung solchen Harns die Versuche ein durchaus genügendes Resultat liefern müßten, auch wenn die Harnsäure nicht vorher abgeschieden würde.

Noch habe ich darauf aufmerksam zu machen, daß

die obiger Menge Platin entsprechende Quantität Stickstoff, nämlich 31,02 Proc. sehr nahe mit der übereinstimmt, welche ich nach dem weiter oben angeführten Versuche erhalten hatte. Dort betrug sie 30,54 Proc.

Außerdem aber, dass nachgewiesen werden musste, dass die aus dem Harn mittelst Schwefelsäure erzeugte Mengen Ammoniak und Kohlensäure im Verhältnis ihrer Atomgewichte stehen, war es nothwendig zu zeigen, dass derselbe Harn stets dieselbe Menge Kohlensäure und Ammoniak auf die angegebene Weise lieferte. Dies geschah auf die Weise, dass außer dem Harn, welcher in dem sogleich zu erwähnenden Apparate mit Schwefelsäure erhitzt wurde, noch eine zweite Quantität desselben auf dieselbe Weise in einem Tiegel zersetzt wurde, während die Kohlensäure verloren ging.

Der Apparat, welcher zu den jetzt zu erwähnenden Versuchen diente, war derselbe, welcher bei Zersetzung der Harnsäure durch Schwefelsäure benutzt worden war; nur musste wegen des Gehalts des Harns an Chlormetallen, aus denen nothwendigerweise Salzsäure bei Einwirkung heißer Schwefelsäure entwickelt werden musste, vor dem Rohr mit Bleisuperoxyd ein anderes Rohr eingeschaltet werden, welches mit von einer Auflösung von schwefelsaurem Silberoxyd benetzten Glasscherben gefüllt war.

Als ich mir eben diesen Apparat zusammengestellt hatte, erfuhr ich zufällig, dass Hr. Dr. Ragsky in Gießen sich schon seit dem Sommer vorigen Jahres mit derselben Arbeit beschäftigt, und dass er sie fast vollendet habe. Abgesehen davon, dass ich es bedauert hätte, eine so weit vorgesetzte Arbeit um deswillen plötzlich abzubrechen, hielt ich dafür, dass es für die Sache selbst sehr vortheilhaft sey, wenn sie von zwei Chemikern, welche durchaus von einander unabhängig sind, gleichzeitig bearbeitet würde. Ich setzte daher meine Arbeit fort. Doch sehe ich mich veranlaßt zu bemerken, dass ich, auch wenn dieselbe etwa früher erscheinen sollte, als

die des Dr. Ragsky, nicht damit beabsichtigte, diesem die Priorität des Gedankens, den Harnstoff aus dem durch Schwefelsäure daraus erzeugten Ammoniak zu bestimmen, streitig zu machen. Nur muss ich für mich gleichfalls die Anerkennung vollkommener Unabhängigkeit meiner Arbeit in jedem ihrer Theile in Anspruch nehmen.

Die Versuche geschahen nun auf folgende Weise: Es wurden drei gewogene Quantitäten desselben frisch gelassenen Harns in die Retorte, in einen großen Platinriegel und in ein Becherglas gebracht. Aus der letzteren Quantität wurde mittelst Platinchlorid, absoluten Alkohol und Aether auf die oben angegebene Weise diejenige Menge Platin bestimmt, welche aus dem dadurch gefällten Kalium- und Ammoniumplatinchlorid erhalten werden konnte.

Diejenige Quantität, welche in die Retorte gebracht worden war, wurde eben so in dem neuen Apparate behandelt, wie in dem früher beschriebenen die Auflösung des reinen Harnstoffs. Jedoch gebrauchte ich stets die Vorsicht, zu beobachten, ob nicht beim Zusatz von Schwefelsäure zu dem Harn (wobei er sich natürlich stark erhitzte) eine geringe Gasentwicklung bemerkt werden könnte. Ich habe nie etwas der Art beobachten können. Ferner wurde die schwarze, in Wasser unlösliche Substanz, welche übrigens, außer Kohlenstoff, noch Stickstoff, und wahrscheinlich auch noch Wasserstoff und Sauerstoff enthielt, wenn die Flüssigkeit aus der Retorte gespült wurde, abfiltrirt, das Filtrum ausgewaschen, und die abfiltrirte Flüssigkeit, erst nachdem sie eingedampft worden ist, auf die erwähnte Weise gefällt. Endlich liess ich die Temperatur der Flüssigkeit, welche durch ein Thermometer regulirt wurde, nur bis 160° oder 170° steigen, wobei der Harnstoff schon vollständig zersetzt wird, während eine Kohlensäurebildung aus den Extractivstoffen des Harns weniger zu fürchten ist als bei höherer Temperatur.

Diejenige Menge Harn endlich, welche in den grossen Platintiegel gegossen worden war, wurde mit concentrirter Schwefelsäure gemischt, und zuerst bei offnem Tiegel über einer höchst kleinen Spiritusflamme erhitzt, bis das Wasser zum grössten Theil verdunstet war, ohne das die Flüssigkeit zum Kochen gekommen wäre. Dann bedeckte ich den Tiegel mit einem Uhrglase, und erhitze ihn so, dass der Inhalt desselben keine höhere Temperatur als 180° C. annehmen konnte. Die Einwirkung der Schwefelsäure war vollendet, wenn sich bei dieser Temperatur aus der Flüssigkeit keine Bläschen mehr entwickelten. Jetzt wurde die Masse mit Wasser verdünnt, und zur Abscheidung der schwarzen kohleähnlichen Substanz filtrirt und diese ausgewaschen. Nach dem Abdampfen der Flüssigkeit wurde aus dem Rückstande das Kali und Ammoniak auf dieselbe Weise gefällt, und das Platin eben so zur Wägung gebracht, wie es oben bei Untersuchung des Harns auf seinen Ammoniak- und Kaligehalt schon beschrieben ist. Zu den Versuchen wurde von drei verschiedenen Personen, jedesmal kurz vor dem Versuche gelassener Morgenharn benutzt. Zwei dieser Personen waren daran gewöhnt viel Wasser zu trinken, daher die starke Verdünnung ihres Harns.

Der unter I angegebene Versuch diente mir zu einer vorläufigen Probe, ob man aus verschiedenen Mengen desselben Harns einigermaßen entsprechende Mengen Platin erhalten könne. Es wurden daher beide Portionen in Tiegeln mit Schwefelsäure behandelt, und das aus dem ursprünglich im Harn enthaltenen Kali und Ammoniak entspringende Platin nicht besonders bestimmt. Bei den übrigen Versuchen habe ich den durch die Anwesenheit der Harnsäure im Harn verursachten Fehler unberücksichtigt gelassen, und habe aus der ganzen Menge der Kohlensäure und des Platins, welche dabei erhalten wurde, die Quantität des Harnstoffs berechnet.

Nach dieser Methode erhielt ich folgende Resultate:

I. Aus 5,831 Grm. Harn erhielt ich 0,2745 Grm. oder 47,08 p. M. Platin, und aus 6,576 Grm. desselben Harns 0,3045 Grm. oder 46,30 p. M. Platin. Der Unterschied ist also 0,78 p. M., der, da das doppelte Atomgewicht des Platin mehr als dreimal grösser ist, als das einfache des Harnstoffs, auf weniger als ein Drittheil bei Berechnung des Harnstoffs verringert werden würde.

II. Aus 13,793 Grm. Harn erhielt ich 0,139 Grm. Kohlensäure und 0,661 Grm. oder 47,92 p. M. Platin, und aus 6,0165 Grm. desselben Harns 0,3042 Grm. oder 50,56 p. M. Platin. 9,9047 Grm. Harn, unmittelbar mit Platinchlorid gefällt, gaben 0,032 Grm. Platin oder 3,23 p. M. Aus der Kohlensäuremenge werden 0,1905 Grm. oder 13,81 p. M. Harnstoff berechnet; aus dem Platin, nach Abzug der 3,23 p. M. Platin, 13,67 p. M. und 14,47 p. M.

III. 10,7045 Grm. Harn gaben 0,1705 Grm. Kohlensäure und 0,7735 Grm. oder 72,26 p. M. Platin. Die zweite Platinwägung misglückte. Aus 14,2727 Grm. erhielt ich 0,0214 Grm. oder 1,50 p. M. Platin. Daraus ist berechnet: 21,83 p. M. und 21,64 p. M. Harnstoff.

IV. 15,958 Grm. Harn gaben 0,1967 Grm. Kohlensäure und 0,9588 Grm. oder 60,09 p. M. Platin. Aus 7,852 Grm. desselben Harns erhielt ich 0,4425 Grm. oder 56,35 p. M. Platin. Bei diesem letzten Versuche war etwas durch einen Zufall verloren gegangen. 13,2983 Grm. desselben, nicht mit Schwefelsäure behandelt, gaben 0,063 Grm. oder 4,74 p. M. Platin. Aus der gefundenen Menge Kohlensäure findet man die Menge des Harnstoffs in diesem Harn gleich 0,2696 Grm. oder 16,89 p. M., aus dem Platin gleich 16,93 und 15,78 p. M.

V. Aus 15,8352 Grm. Harn erhielt ich 0,277 Grm. Kohlensäure und 1,355 Grm. oder 85,57 p. M. Platin. 6,9865 Grm. gaben 0,6007 Grm. oder 85,98 p. M. Platin. Endlich erhielt ich aus 11,8763 Grm. Harn, der nicht mit Schwefelsäure behandelt war, 0,0967 Grm. oder

8,14 p. M. Platin. Hieraus wird berechnet 23,98; 23,68 und 23,80 p. M. Harnstoff.

VI. Aus 13,1785 Grm. Harn erhielt ich 0,2895 Grm. Kohlensäure und 1,308 Grm. oder 99,25 p. M. Platin. 9,3738 Grm. gaben 0,9375 Grm. oder 100,01 p. M. Platin. Endlich erhielt ich aus 15,004 Grm. desselben Harns, der frisch mit Platinchlorid gefällt wurde, 0,1742 Grm. oder 11,61 p. M. Platin. Die Rechnung giebt 30,11 p. M., 26,80 p. M. und 27,03 p. M. Harnstoff. Bei diesem Versuche war offenbar zu viel Kohlensäure gebildet worden.

VII. 8,4485 Grm. Harn gaben 0,1522 Grm. Kohlensäure und 0,762 Grm. oder 90,19 p. M. Platin, und 8,331 Grm. desselben Harns 0,7435 Grm. oder 89,24 p. M. Platin. 11,108 Grm., sogleich nach dem Lassen mit Platinchlorid gefällt, gaben 0,0933 Grm. oder 8,40 p. M. Platin. Die Rechnung giebt 24,69; 25,01 und 24,73 p. M. Harnstoff.

VIII. 9,1262 Grm. Harn gaben 0,0954 Grm. Kohlensäure und 0,469 Grm. oder 51,39 p. M. Platin. Die zweite Platinwägung misglückte. Aus 22,8155 Grm. desselben, nicht mit Schwefelsäure behandelten Harns erhielt ich 0,085 Grm. oder 3,73 p. M. Platin. 0,1308 Grm. oder 14,33 p. M. ist die Menge des aus der gefundenen Quantität Kohlensäure, und 14,57 p. M. die des aus dem Platin berechneten Harnstoffs.

IX. Aus 7,919 Grm. Harn erhielt ich 0,1537 Grm. Kohlensäure und 0,7215 Grm. oder 91,11 p. M. Platin; aus 8,5062 Grm. dagegen 0,7757 Grm. oder 91,19 p. M. Platin. Endlich gaben 9,924 Grm., frisch mit Platinchlorid gefällt, 0,0365 Grm. oder 3,68 p. M. Platin. Die Rechnung giebt 26,61 p. M.; 26,74 p. M. und 26,76 p. M. Harnstoff.

X. Aus 10,910 Grm. Harn endlich erhielt ich 0,1544 Grm. Kohlensäure, und 0,791 Grm. oder 72,50 p. M. Platin, und aus 9,529 Grm. Harn 0,6926 Grm. oder 72,68 p. M. Platin. Aus 11,9113 Grm. desselben Harns er-

hielt ich endlich, als er im unveränderten Zustande mit Platinchlorid gefällt wurde, 0,1113 Grm. oder 9,34 p. M. Platin. Die Rechnung ergiebt aus der gefundenen Menge Kohlensäure 0,2116 Grm. oder 19,40 p. M. Harnstoff, aus den gefundenen Mengen Platin aber 19,31 p. M. und 19,37 p. M. Harnstoff.

Die Resultate der Versuche stelle ich zur besseren Uebersicht nochmals zusammen. Ich fand:

	II.	III.	IV.	V.	VI.
Aus der Kohlensäure berechnete Menge des Harnstoffs	13,81	21,83	16,89	23,98	30,11
Aus dem Platin berechnete Menge des Harnstoffs	13,67	21,64	16,93	23,68	26,80
Aus dem Platin berechnete Menge des Harnstoffs	14,47	—	15,78	23,80	27,03
	VII.	VIII.	IX.	X.	
Aus der Kohlensäure berechnete Menge des Harnstoffs	24,69	14,33	26,61	19,40	
Aus dem Platin berechnete Menge des Harnstoffs	25,01	14,57	26,74	19,31	
Aus dem Platin berechnete Menge des Harnstoffs	24,73	—	26,76	19,37.	

Die sehr gut übereinstimmenden Resultate dieser Versuche zeigen erstens, dass in demselben Harn durch die Behandlung mit Schwefelsäure stets dieselbe Menge Ammoniak erzeugt wird, und zweitens, dass die daraus erhaltene Menge Kohlensäure zu der des Ammoniaks stets in dem Verhältnis der Atomgewichte dieser beiden Stoffe steht. Nur bei einem Versuche war die Menge der gefundenen Kohlensäure etwas zu gross. Es ist wohl anzunehmen, dass diese einzige Ausnahme durch einen nicht bemerkten Fehler in dem Versuche erklärt werden muss. Es folgt also daraus nicht allein, dass diese Methode den Harnstoff zu bestimmen, mit Sorgfalt angewendet, nicht verschiedene Resultate geben kann, sondern auch, dass nur in dem Fall einer der anderen im Harn enthaltenen Stoffe auch bei Einwirkung von Schwefelsäure Ammoniak

bilden könne, wenn er dabei zugleich so viel Kohlensäure bildet, daß beide im Verhältniß ihrer Atomgewichte stehen. Dieser Fall ist sehr unwahrscheinlich. Leider ist es mir aber nicht möglich gewesen, seine Unmöglichkeit zu beweisen. Allein ich habe wenigstens für diejenigen Ertractivstoffe, welche von dem Harnstoff abscheidbar sind, oben nachgewiesen, daß sie nicht, oder, wenn überhaupt, doch so unwesentlich zu der Ammoniakbildung beitragen, die stattfindet, wenn Harn mit Schwefelsäure abgedampft wird, daß durch sie diese Methode der Bestimmung des Harnstoffs nicht unbrauchbar gemacht wird. Ich glaube mit Zuversicht annehmen zu dürfen, daß auch die übrigen, von dem Harnstoff bis jetzt nicht genau abscheidbaren Stoffe auf die angegebene Weise kein Ammoniak bilden, da das Verhältniß der Kohlensäure und des Ammoniaks, welche aus dem Harn durch Schwefelsäure erhalten werden, dasselbe ist, als wenn man reinen Harnstoff damit behandelt. Doch bin ich weit entfernt es für vollkommen bewiesen zu halten. Es ist aber bis jetzt noch nicht möglich, den letzten Zweifel zu heben. Ich glaube aber dennoch, daß diese Methode der Bestimmung des Harnstoffs, an der einen Fehler zu entdecken mir nicht gelungen ist, den bisher bekannten, an denen ich leicht mehrere Fehler nachweisen konnte, für jetzt vorzuziehen ist.

Jetzt habe ich die ganze Methode, deren Theile in dem Obigen nur zerstreut aufzufinden sind, nochmals zusammenzufassen.

Um den Harnstoff nach derselben zu bestimmen, füllt man ein Gläschen, das etwa 25 Grm. Wasser fasst, mit frisch gelassenem Harn, bestreicht seinen Rand an einer Stelle mit Talg, bedeckt es mit einem Deckglase und setzt es auf die Waage. Nachdem sich die Temperatur desselben mit der der umgebenden Luft in's Gleichgewicht gesetzt hat, wägt man. Darauf gießt man, indem man das Gläschen mit einer Zange von der Waage nimmt,

etwa 6 bis 8 Grm. des Harns in ein Becherglas und wägt nun das von Neuem zugedeckte Gläschen wieder. Darauf gießt man auf dieselbe Weise die übrige Menge des Harns in ein zweites Glas und wägt das Glas nochmals.

Die erstere Quantität des Harns versetzt man mit etwa 30 Tropfen Salzsäure und läßt sie 24 Stunden lang an einem kühlen Orte stehen. Dann filtrirt man die Flüssigkeit durch ein sehr kleines Filtrum in einen großen Platintiegel, oder, in Ermanglung desselben, in einen großen Porcellantiegel, wäscht Glas und Filtrum mit möglichst wenig Wasser aus, versetzt das Filtrat mit etwa 6 Grm. Schwefelsäure, und dampft die Flüssigkeit bei offenem Tiegel mittelst einer so schwachen Flamme einer kleinen Spirituslampe, daß sie nicht kocht, so weit ab, bis die Einwirkung der Schwefelsäure auf den Harnstoff beginnt, welche sich durch Blasenwerfen, nämlich durch Kohlensäureentwicklung, kund giebt. Dann bedeckt man den Tiegel mit einem Uhrglase, und erhitzt ihn so lange mit derselben kleinen Flamme, bis die Gasentwicklung aufhört, und Dämpfe von Schwefelsäure den Tiegel zu füllen beginnen. Man kann, um die Temperatur zu reguliren, ein Thermometer in die Flüssigkeit tauchen. Es darf dieses ohne Gefahr bis 180° steigen. Nachdem die Zersetzung vollendet ist, spritzt man das Uhrglas mit etwas Wasser ab, spült den Inhalt des Tiegels mit diesem Wasser auf ein Filtrum und filtrirt die Flüssigkeit in eine Porcellanschale. Nachdem der Tiegel und das Filtrum vollkommen ausgewaschen sind, dampft man die Flüssigkeit so weit ein, bis fast alles Wasser verdunstet ist, und fast concentrirte Schwefelsäure, die natürlich schwefelsaures Ammoniak, schwefelsaures Kali, schwefelsaures Natron, phosphorsaure Salze und organische Bestandtheile enthält, zurückbleibt. Darauf gießt man auf diesen Rückstand etwa zwanzig Tropfen Salzsäure, eine hinreichende Quantität Platinchlorid, endlich eine Mischung von Aether und Alkohol, wovon vier

Theile einen Theil Aether enthalten, und mischt alles gut durcheinander. Sollte die Flüssigkeit, welche über dem entstandenen Niederschlage steht, entweder farblos oder nur blaßgelb gefärbt seyn, so hat man zu fürchten, daß noch nicht alles Kali und Ammoniak als Platinsalz gefällt ist, und daß sie der Niederschlag an Schwefelsäure gebunden enthält. Man braucht dann nur noch etwas Platinchlorid hinzuzufügen, wodurch selbst die niedergeschlagenen schwefelsauren Salze von Kali und Ammoniak in die entsprechenden Platinverbindungen umgewandelt werden. Nach 8 bis 10 Stunden filtrirt man den so erhaltenen Niederschlag ab, wäscht ihn mit ätherhaltigem Alkohol aus, trocknet ihn gelinde und glüht ihn in einem gut zudeckten gewogenen Platintiegel, nachdem er in das Filtrum eingehüllt worden ist, so lange, bis aller Salmiak sowohl, wie das Chlor, aus dem Platinchlorid verjagt ist. Darauf öffnet man den glühenden Tiegel und verbrennt das Filtrum, so weit es möglich ist, läßt ihn erkalten und übergießt seinen Inhalt mit kochender verdünnter Salzsäure, filtrirt die Flüssigkeit ab, und wiederholt dies so lange, bis die vom Filtrum abtropfende Flüssigkeit, auf Platinblech verdunstet, keinen Rückstand läßt. Jetzt wird das Filtrum und der Tiegel bei gelinder Wärme getrocknet, jenes in diesem verbrannt und der Tiegel gewogen. Nach Abzug der Asche des Filtrums erhält man auf diese Weise die Menge des Platins, welche der Menge des Kalis, Ammoniaks und Harnstoffs im Harn entspricht.

Diejenige Quantität Harn, welche in ein Becherglas eingewogen worden ist, wird sogleich mit Platinchlorid, dem dreifachen Volumen absoluten Alkohols und dem einfachen Volumen Aether versetzt, der erhaltene Niederschlag nach 8 bis 10 Stunden abfiltrirt und in einem gut bedeckten gewogenen Platintiegel so lange geglüht, bis weder Salmiak noch Chlor ferner entweichen. Darauf wäscht man die geglühte Masse mit kochender ver-

dünnter Salzsäure auf dieselbe Weise aus, wie ich es oben beschrieben habe. Das Filtrum, von welchem die Waschflüssigkeit abfließt, wird, nachdem es getrocknet ist, in dem Platintiegel verbraunt und dieser gewogen. Man erhält dadurch das Gewicht derjenigen Menge Platin, welche dem Kali- und Ammoniakgehalt des Harns entspricht. Die Differenz der auf 100 Th. Harn berechneten, nach den beiden Versuchen gefundenen Platinmengen giebt also diejenige Menge Platin an, welche der in 100 Th. Harn enthaltenen Quantität Harustoff entspricht. Aus einem Atom Harnstoff ($C^2H^4N^2O^2$) erhält man zwei Atome Platin. Der Versuch ist also beendet, wenn es nur darauf ankommt den Harnstoff zu bestimmen.

Auf eine einfache Weise lässt sich aber zugleich die Quantität des Ammoniaks und des Kalis in dem Harn bestimmen. Man hat nur die Flüssigkeit, welche von dem in dem zweiten Versuche erhaltenen Platin abfiltrirt ist, und welche die ganze Menge des im Harn vorhandenen Kalis enthält, einzudampfen, mit Platinchlorid und Alkohol zu fällen, und das in dem Niederschlage enthaltene Platin auf dieselbe Weise zu bestimmen, wie es oben weitläufig auseinandergesetzt ist. Aus dieser Menge Platin lässt sich unmittelbar die des Kalis berechnen. Aus der Differenz derselben und derjenigen Quantität, welche dem im Harn enthaltenen Kali und Ammoniak entspricht, kann die Menge des letzteren durch Rechnung gefunden werden. Man bestimmt sonach nach dieser Methode durch die Wägungen von drei auf verschiedene Weise erhaltenen Mengen Platin die Quantitäten dreier verschiedener Stoffe im Harn, des Harnstoffs, des Kalis und des Ammoniaks.

Wenn es bei einer Bestimmung des Harnstoffs nicht auf eine vollkommenen Genauigkeit ankommt, so kann die obige Methode sehr abgekürzt werden. Wie ich oben schon nachgewiesen habe, bildet die Harnsäure,

wenn sie mit Schwefelsäure erhitzt wird, stets ziemlich genau dieselbe Menge Ammoniak. Da nun der Gehalt des Harns an dieser Säure sehr gering ist, und also auch im Verhältniss zu der Menge des Harns betrachtet nur sehr wenig variiert, so kann man die Abscheidung derselben aus dem Harn, ehe er mit Schwefelsäure behandelt wird, füglich unterlassen. Der Fehler, welcher dadurch entsteht, beträgt, wenn man den durchschnittlichen Gehalt des Harns an Harnsäure zu 1,0 p. M. annimmt, noch nicht 0,7 p. M. Man kann ihn aber dadurch noch geringer machen, dass man durch Schätzung nach einem qualitativen Versuche die ungefähre Menge der Harnsäure in dem untersuchten Harn bestimmt, und danach 0,4 bis 0,8 von der in 1000 Th. Harn gefundenen Harnstoffmenge abzieht.

Auch kann man den Rückstand nach der Einwirkung der Schwefelsäure auf den Harn, anstatt ihn zu verdünnen und zu filtriren, sogleich mit Platinchlorid und ätherhaltigem Alkohol fällen, da die durch jene Filtration abscheidbaren Stoffe entweder vollständig verbrennen, oder doch die geringe Menge Asche, welche sie bilden könnten, durch das nachherige Auswaschen mit kochender verdünnter Salzsäure entfernt werden würde. Man hat sich dann nur zu hüten den Niederschlag, wenn er gegläüht werden soll, sogleich stark zu erhitzen; denn durch die dadurch erzeugten Gase könnte leicht eine kleine Menge Platin mechanisch mit fortgerissen werden, während dieser Verlust nicht zu befürchten ist, wenn man den Tiegel, welcher den Niederschlag enthält, zuerst schwach und erst allmälig immer stärker erhitzt.

Diejenige Correction aber, welche durch den Gehalt des Harns an Kali und Ammoniak nothwendig gemacht wird, kann man nicht fortlassen, ohne einen bedeutenden Fehler zu verursachen. Aus den obigen zahlreichen Versuchen geht hervor, dass die dem im frischen Harn enthaltenen, Kali und Ammoniak entsprechenden

Mengen Platin sehr variiren können. Ich erhielt zwischen 1,5 und 11,6 p. M. Platin. Wollte man dies ganz vernachlässigen, so würde man also einen Fehler machen, der zwischen 0,5 und 3,5 p. M. schwankte. Man könnte ihn freilich dadurch verringern, daß man in jedem Falle 2 p. M. von der gefundenen Menge Harnstoff in Abzug brächte; allein dessen ungeachtet würde er sich hienach doch noch immer auf 1,5 p. M. belaufen können. Es wäre also nur dann diese Correction zu vernachlässigen, wenn es auf einen so grossen Fehler nicht ankommt.

Wenn nun auch aus meinen Versuchen hervorgehen möchte, daß die angegebene Methode, den Harnstoff zu bestimmen, für den normalen Harn für jetzt durchaus brauchbar ist, und zu genaueren Resultaten führt, als jede andere bisher angewandte Methode, so müßte doch für den Harn von Kranken, welcher außergewöhnliche Bestandtheile, namentlich die Bestandtheile des Blutes oder der Galle oder Zucker enthält, ihre Anwendbarkeit noch besonders nachgewiesen werden. Ich behalte mir dies für eine spätere Arbeit vor. Bis jetzt habe ich nur diabetischen Harn nach dieser Methode untersucht.

Es stand zu erwarten, daß der in demselben enthaltene anomale Stoff, der Zucker, welcher keinen Stickstoff enthält, also auf keine Weise zu Ammoniakbildung Anlaß geben kann, die Bestimmung des Harnstoffs durch die Wägung des Platins wohl gestattete, aber veranlassen würde, daß die aus der Quantität der erzeugten Kohlensäure berechnete Menge Harnstoff zu groß ausfièle, da aus ihm, durch Einwirkung der Schwefelsäure, schon unter 100° Kohlensäure erzeugt wird. Dies wird durch die folgenden Versuche vollkommen bestätigt.

Aus 9,0132 Grm. dieses Harns erhielt ich 0,1083 Grm. Kohlensäure und 0,237 Grm. oder 26,27 p. M. Platin, ferner aus 10,6565 Grm. Harn 0,271 Grm. oder

25,43 p. M. Platin. Aus der gefundenen Menge Kohlensäure würden durch Rechnung 0,1485 Grm. oder 16,47 p. M. Harnstoff gefunden werden. Die gefundenen Mengen Platin dagegen entsprechen selbst bei Vernachlässigung des abzurechnenden, von dem Kali und Ammoniak im Harn herzuleitenden Platins, dessen Menge jedoch nur gering war, und dessen Bestimmung durch einen Zufall verunglückte, nur 8,04 und 7,78 p. M. Harnstoff. Diese beiden Zahlen weichen von der obigen, aus der gefundenen Quantität Koblenzäure berechneten außerordentlich ab, stimmen aber sehr gut mit einander überein, und ich zweifle daher nicht, daß auch der im diabetischen Harne enthaltene Harnstoff nach der angegebenen Methode seiner Menge nach bestimmt werden kann.

XI. Einfache Methode die geringsten Mengen von schweflichter Säure nachzuweisen;

von W. Heintz.

Schon von Pelletier dem Älteren ¹⁾ ist ein ziemlich empfindliches Reagens für schweflichte Säure angegeben worden. Auf diese lange Zeit hindurch beinahe vergessene Methode hat im Jahre 1835 Girardin ²⁾ von Neuem die Aufmerksamkeit der Chemiker gelenkt. In der That ist sie sehr anwendbar, wenn es nicht darauf ankommt die geringsten Spuren dieser Säure zu entdecken. Sie beruht bekanntlich auf der Einwirkung von Zinnchlorür auf dieselbe. Wenn nämlich Zinnchlorür in Kristallen zu der mit Chlorwasserstoffäure versetzten zu untersuchenden Flüssigkeit, oder in dieser Säure aufge-

löstes

1) *Annales de chimie, T. XII, p. 231.* (1792.)

2) *Journal für praktische Chemie, Bd. 6, S. 81.* (1835.)

löstes Zinnchlorür zu der unvermischten Flüssigkeit hinzugefügt wird, so wird nach einiger Zeit die Flüssigkeit gelb, trübt sich, und der sich daraus bildende gelbe Niederschlag nimmt allmälig eine braune Farbe an, wenn schweflichte Säure in derselben enthalten war. Wenn aber nur äusserst geringe Spuren derselben aufgefunden werden sollen, so reicht diese Methode durchaus nicht aus; sie giebt dann gar kein Resultat. Deshalb haben **Fordos** und **Gélis**¹⁾ eine andere empfohlen, welche in der That viel geringere Mengen schweflichter Säure nachweist. Sie wendeten sie hauptsächlich bei Untersuchung der Reinheit der Salzsäure an. Die Säure wird, nach ihnen, auf Zink gegossen, und das sich entwickelnde Wasserstoffgas durch eine Lösung eines Bleisalzes (sie wendeten basisch essigsaurer Bleioxyd an) geleitet. Durch das aus der schweflichten Säure sich bildende Schwefelwasserstoffgas wird aus der Bleioxydlösung Schwefelblei niedergeschlagen. Es ist klar, dass man diese Methode nicht bloß bei Untersuchung der Salzsäure, sondern ziemlich in jedem Falle anwenden kann, wo die Abwesenheit des Schwefelwasserstoffs erwiesen ist. Man hat nur die zu untersuchende Substanz mit Salzsäure zu versetzen, und diese Flüssigkeit auf Zink einwirken zu lassen.

So empfindlich diese Methode auch ist, so hat sie doch viele Unbequemlichkeiten. Zuerst ist stets ein einger, wenn auch einfacher Gasentwicklungsapparat dazu nöthig, dann aber muss die grösste Sorgfalt darauf verwendet werden, dass das Zink frei von Schwefel ist.

Ich bin zu einer einfacheren, eben so empfindlichen Methode geführt worden, welche eigentlich die von Pelletier zuerst angegebene ist. Neu ist nur das Mittel, wodurch ich die Reaction sichtbarer mache. Ich verfahre wie folgt:

Die zu untersuchende Flüssigkeit, oder die in Wasser oder Salzsäure aufgelöste Substanz wird mit einer

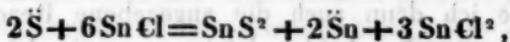
1) *Journal de pharm. et de chimie, III, p. 109.*

**Auflösung von Zinnchlorür in verdünnter Salzsäure ver-
setzt und bis zum anfangenden Kochen erhitzt.** Dadurch
geschieht diejenige Zersetzung, welche die Fällung von
Schwefelzinn verursachen würde, wenn schweflichte Säure
in nur einigermaßen gröfserer Menge vorhanden wäre.
Wird diese Menge aber bis auf einen gewissen Grad
verringert, so fällt Schwefelzinn nicht nieder, die Flüssig-
keit riecht aber nach Schwefelwasserstoffgas, und färbt
sich unmerklich gelb, ohne sich zu trüben. Jener Ge-
ruch würde also schon eine geringere Menge von schwef-
lichter Säure anzeigen, als nöthig ist, um die Fällung von
Schwefelzinn zu veranlassen. Da sein Geruch aber, wenn
nur höchst geringe Spuren dieser Säure vorhanden wa-
ren, durch die Dämpfe der Salzsäure verdeckt werden
könnte, so kann man die Gegenwart des daraus gebil-
deten Schwefelwasserstoffs leicht dadurch sichtbar ma-
chen, daß man einige Tropfen einer Auflösung von schwe-
felsaurem Kupferoxyd zu der erkalteten Flüssigkeit hin-
zusetzt. Es fällt sogleich Schwefelkupfer nieder, das sei-
ner intensiven Farbe wegen die Gegenwart auch der ge-
ringsten Mengen von Schwefelwasserstoff, also in die-
sem Falle auch von schweflichter Säure nachweist. Statt
einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd kann man
auch eine Lösung von Chlorwismuth in Salzsäure an-
wenden. Essigsaures Bleioxyd aber ist zu diesem Zweck
nicht brauchbar. Man erhält dadurch nicht einen schwar-
zen, sondern einen weissen Niederschlag, welcher aus
Chlorblei besteht.

Die Reaction ist nicht eben so sicher, wenn man
die mit Zinnchlorür versetzte Flüssigkeit zuerst mit schwe-
felsaurem Kupferoxyd versetzen und sie dann erst er-
wärmten wollte. Denn in diesem Falle wirkt das Zinn-
chlorür zuerst auf das Kupferoxyd reducirend. Hat man
also mehr Kupferoxydlösung zu der Flüssigkeit hinzuge-
setzt, als mittelst des angewendeten Zinnchlorürs in Ku-
pferoxydulsalz verwandelt werden kann, so bleibt von

diesem nichts übrig, um die schweflichte Säure in Schwefelwasserstoff zu verwandeln. Freilich in dem Falle, wenn man für einen Ueberschufs an Zinnchlorür gesorgt hat, erhält man auch auf diesem Wege eine Reaction, indem nämlich zuerst das Kupferoxyd zu Kupferoxydul reducirt, dann durch den Ueberschufs von Zinnchlorür die schweflichte Säure in Schwefelwasserstoff umgewandelt wird, welches die Fällung von Kupfersulphür veranlaßt.

Den Vorgang bei der Einwirkung von Zinnchlorür auf schweflichte Säure und von einer Kupferoxydlösung auf die dadurch erhaltene Flüssigkeit kann man sich durch folgende Formeln versinnlichen:



Wenn man die Reaction, welche bei gleichzeitiger Einwirkung von schweflichter Säure, Zinnchlorür und Kupfersolution auf einander stattfindet, durch eine Formel darstellen wollte, so würde sie folgende seyn:



XII. *Bemerkungen über das sogenannte Ozon; von N. W. Fischer.*

In meiner Beurtheilung der Schönbein'schen Schrift: »Ueber die Erzeugung des Ozons auf chemischem Wege« (Berliner Jahrbücher für wissensch. Kritik. Decemberheft 1844), habe ich neben der Prüfung des Versuchs des Verfassers und der von demselben daraus gezogenen Schlüsse eigene Versuche angegeben, die zu einem ganz entgegengesetzten Resultat führen, als der Verf. aufgestellt hatte. Ich schloß daher meinen Bericht mit den Worten:

„dafs die Entdeckung des Ozons als Bestandtheil des Stickstoffs aller und jeder Begründung ermangelt.“ In dem ich nämlich nachgewiesen zu haben glaubte, dafs die riechende Substanz, ungeachtet der gleichen Wirkung auf Platin und Jodkaliumkleister, dennoch verschiedener Natur sey, je nachdem sie durch elektrische Entladung, oder durch galvanische Wasserzersetzung, oder durch Oxydation des Phosphors an der Luft erzeugt worden ist. Im ersten Fall, und, wie ich glaube, unabhängig vom Geruch, röhrt diese Wirkung von der erzeugten Salpeter- oder salpetrigen Säure, im zweiten von dem gebildeten Wasserstoffsuperoxyd, und im dritten von einer erzeugten Säure des Phosphors her.

Wie ich denn auch die angegebene Reaction auf Platin etc. in den beiden letzten, so wie den Geruch bei elektrischer Entladung beim Ausschlus des Stickstoffs *in reiner Sauerstoffluft dargethan habe*. Aus dem sehr ähnlichen oder gleichen Geruch, den diese Materie bei diesen verschiedenen Darstellungsarten haben soll — ich selbst habe ihn verschieden gefunden — konnte ich keinen Schluss auf die Identität gestatten, weil es mehrere Körper giebt, welche, bei verschiedener Natur, einen ähnlichen Geruch haben.

Endlich zeigte ich an, dafs es, nach meinen Versuchen, die ich für das Erdmann'sche Journal für pract. Chemie bestimmt hatte (Julieft d. J.), mehrere gas- und dunstförmige Körper giebt, die dieselbe polarisirende Wirkung auf Platin, und eine noch gröfsere Anzahl verschiedener Körper, welche dieselbe Reaction, wie das sogenannte Ozon, auf Jodkalumpapier ausüben. Seit der Veröffentlichung dieser Kritik und des kleinen Aufsatzes in Erdm. Journ. haben verschiedene Zeitschriften, *Compt. rendu, l'Institut, Froriep's Notizen*, ja selbst die Augsb. Allg. Zeit., von einer Arbeit Marignac's berichtet, nach welcher der Stickstoff keinen Anteil an der Erzeugung des Ozons hat. Auch Schönbein er-

klärt dasselbe in einer Notiz, welche er gegen meine Angaben über das Jodkalium in Erdm. Journal, wenn ich nicht irre, in's Märzheft, eintricken ließ. Wenn weder in dieser, noch in dem so eben erschienenen Aufsatz von Schönbein: »Ueber die Natur des Ozons«, in diesen Annalen, Bd. 65, S. 69, noch in einem über denselben Gegenstand von Williamson (Annalen der Chemie und Pharm., April) meiner Beurtheilung erwähnt wird, so ist vielleicht die geringe Verbreitung und späte Versendung der Berliner Jahrbücher der Grund davon, so dass selbst Schönbein sie am 20. März, von welchem Tage sein letzter Aufsatz datirt ist (»am grünen Donnerstag«), noch nicht hatte.

Natürlich kann mir aber das ganz gleich seyn, nachdem das Resultat meiner Untersuchung, dass im Stickstoff kein Ozon enthalten sey, von verschiedenen Seiten bestätigt worden ist. Eben so kann es mir gleich seyn, wenn irgend eine bekannte oder unbekannte Verbindung nunmehr mit dem Namen Ozon benannt wird, so wie, wenn eine solche Verbindung zwar übereinstimmend als ein Hyperoxyd des Wasserstoffs erkannt wird — welches, nach Williamson, entsprechend meinen Angaben, nur durch das Elektrolysen des Wassers, nicht aber auch bei der Oxydation des Phosphors an der Luft erzeugt wird, — es nicht das längst bekannte von Thénard entdeckte, sondern ein neues verschiedenes seyn soll.

Hingegen sehe ich mich veranlaßt, gegen Angaben, die diese Aufsätze enthalten, und die im Widerspruch mit den meinigen stehen, folgende Bemerkungen hier mitzutheilen.

Ich hatte in meiner Beurtheilung behauptet, dass bei der Elektrolyse des Wassers das (bekannte) Wasserstoffsuperoxyd mit dem Sauerstoff sich entwickle, dass die Luft einen eigenthümlichen Geruch besitze — den ich bei der geringen Menge des zersetzen Wassers auch mit schwach bezeichnete, — dass diese Luft Platin negativ

polarisire und auf Jodkalium zersetzend einwirke. Zum Beweise, daß dieses Wirkungen des gebildeten Wasserstoffsuperoxyds seyen, hatte ich dieses aus Bariumsuperoxyd und Fluorkieselwasserstoffsaure unmittelbar und im verdünnten Zustande dargestellt, und auch von diesem den schwachen Geruch und die Reaction auf Platin und Jodkalium wahrgenommen. Dabei führte ich auch die Stelle aus Schönbein's Schrift an, nach welcher auch er anfangs der Ansicht war, das Ozon sey Wasserstoffsuperoxyd, welche Ansicht er jedoch bald verwarf, weil dieses Superoxyd ohne Geruch, nicht flüchtig und das Platin positiv polarisirend sey, was ich durch die angeführten Versuche als unrichtig nachgewiesen habe. In dem angeführten neuesten Aufsatz von Schönbein wird wieder diese dreifache Verschiedenheit in Hinsicht des Geruchs etc. als Beweis aufgestellt, daß das Ozon zwar Wasserstoffsuperoxyd, doch nicht das von Thénard dargestellte sey. Auch Williamson, der durch seine gründliche Untersuchung es außer allen Zweifel gesetzt hat, daß die bei der Elektrolyse des Wassers erzeugte riechende Materie Wasserstoffhyperoxyd sey, führt als Beweis der Verschiedenheit desselben von dem Thénard'schen an, daß das letzte ohne Geruch und nicht flüchtig sey.

Ohne irgend ein Gewicht auf meine Wahrnehmung eines schwachen Geruchs bei dem letzteren im verdünnten Zustand zu legen, und mich über die widersprechenden Angaben über den Geruch auf das a. a. O. aufgestellte berufend, glaube ich es außer allen Zweifel gesetzt zu haben, daß das dargestellte Präparat flüchtig ist, d. h. mit dem Wasser verdunstet, indem ich zu wiederholtenmalen die bestimmte Reaction wahrgenommen habe, wenn Platin und Reagenspapier in der Atmosphäre über dem flüssigen Hyperoxyd gehalten worden sind.

Eben so muß ich mit Bestimmtheit behaupten, daß das Platin in dieser Atmosphäre negativ polarisiert wird. Wenn Schönbein und, wie er anführt, auch Bécque-

rel das Platin positiv polarisiert erhalten haben, so kann es vielleicht davon herrühren, dass entweder das Hyperoxyd noch freie Säure, mittelst welcher es dargestellt worden ist, und zwar von der Art enthielt, welche ebenfalls verdunstet und das Platin positiv polarisiert, oder dass das Metall nicht bloß in der Atmosphäre gehalten, sondern auch von der Flüssigkeit benetzt wurde. Ich glaube gewiss, dass Jeder, welcher den Versuch mit frisch bereittem Superoxyd wiederholt, meine Angabe über das negative Polarisiren bestätigen wird. Diesem nach würde nur noch der Geruch als die einzige Verschiedenheit der beiden Hyperoxyde übrig bleiben. Doch nein, es giebt noch einen wichtigen Unterschied, das Verhalten zum Wasser. Das Thénard'sche verbindet sich sogleich bei der Darstellung mit Wasser, und kann sogar nur bis auf einen bestimmten Punkt davon getrennt werden, während das galvanische luftförmig ist und nur sehr wenig vom Wasser absorbirt wird. Aber sollten nicht des ungemein geachtet beide als identisch betrachtet, und die Verschiedenheit von der verschiedenen Darstellungsart abgeleitet werden können? Bei dem einen Verfahren wird es unter (viel) Wasser und ganz allmälig gebildet, so dass das in jedem Zeitmoment gebildete sich *in statu nascente* mit dem Wasser verbindet. Bei dem zweiten Verfahren hingegen wird es ununterbrochen mit dem sich entwickelnden Sauerstoff erzeugt, mit dem es gleichsam eine luftförmige Verbindung eingeht, die das Wasser nur schwer zu trennen vermag. Dass der letztere Geruch hat, der dem mit Wasser verbundenen fehlt, ist nicht so auffallend, um sie dadurch als wesentlich verschieden zu bezeichnen. Ein gleiches Verhalten zeigt die phosphorige Säure in ihrem luftförmigen und im Wasser gelösten Zustande, und dürfte wohl noch bei einem oder dem andern Körper zu finden seyn.

Breslau, den 10. Juli 1845.

XIII. Bemerkungen zu Hrn. Schönbein's Beleuchtung meiner Meinung, betreffend das Ozon; von N. W. Fischer.

Endlich hat Hr. S. meine Kritik seiner Schrift: »Ueber die Erzeugung des Ozons auf chemischem Wege«, in den Berliner Jahrbüchern für wissenschaftliche Kritik zu Gesicht bekommen, und seinen Aerger darüber in einem Aufsatz: »Beleuchtung der Meinung etc.«, in diesen Annalen, Bd. 65, S. 190, ausgesprochen. Ob es ein bloßer Zufall ist, daß in dieser, vom 15. April datirten »Beleuchtung« die Quelle nicht angegeben ist, wo ich diese Meinung aufgestellt habe, kann ich freilich nicht wissen.

Gewiß wird es Jedem unangenehm berühren, dem die geglaubte Entdeckung als ein Irrthum nachgewiesen wird; aber der wissenschaftlich gebildete Mann wird seinen Verdruss über den Verlust des Ruhmes, eine so wichtige Entdeckung gemacht zu haben, wie die des Ozons zu seyn schien, nicht durch Schmähreden gegen Den äußern, welcher den Irrthum aufgedeckt hat, wie diese Beleuchtung solche gegen mich enthält. Indem ich hier die Behauptungen des Hrn. S. über Einzelnes meiner Beurtheilung zu berichtigten veranlaßt bin, werde ich von allen jenen Anzüglichkeiten ganz absehen. Sowohl weil es meiner Natur entgegen ist, mich solcher Waffen zu bedienen, als auch aus Achtung für diese der Wissenschaft gewidmeten Zeitschrift.

Vor allen Dingen bemerkt Hr. S., daß ich mich eines mit jodsaurem Kali verunreinigten Jodkaliums bedient habe. »Denn er selbst giebt an«, heißt es wörtlich, »daß die verschiedensten, mit Wasser verdünnten Säuren seine mit Jodkalium getränkten Papierstreifen ge-

bräunt oder seinen Jodkaliumkleister gebläut hatten. Nun weiss jeder Chemiker, oder soll es wenigstens wissen, dass mit Wasser gehörig verdünnte Schwefelsäure, Phosphorsäure etc., organische Säuren etc. kein Jod aus dem Jodkalium ausscheiden, falls dieses rein ist, d. h. kein jodsaures Kali enthält. Alle Schlüsse, welche Hr. F. aus den mit (unreinem) seinem Jodkalium erhaltenen Resultaten gezogen hat, sind daher falsch etc.«

Hr. S. ist von der fixen Idee eines unreinen Jodkaliums so geblendet, dass er den wesentlichen Unterschied übersehen hat, den ich in Hinsicht der Wirkung wässriger Säuren auf *Jodkalumpapier* und *Jodkaliumlösung* aufgestellt habe. Die Stelle, worauf sich dieses Raisonnement von S. bezieht, ist nicht in der Kritik, sondern in dem Aufsatz: Ueber das Vermögen mehrerer gas- und dunstförmiger Körper etc. (Erdm. Journ. f. pract. Chemie, Bd. 34, S. 186) enthalten, und lautet: »Außer diesen gas- und dunstförmigen Substanzen bewirken alle flüssigen (wässrigen) Säuren, wie Schwefel-, Phosphor-etc., Essig-, Weinsäure, ja selbst die Blausäure, sofort die blaue Färbung des *Papiers*, während alle, mit Ausnahme der Schwefelsäure (d. h. wenn sie nicht zu sehr verdünnt ist), mit Jodkaliumlösung vermischt, wie natürlich, keine (wahrnehmbare) Zersetzung des Salzes, und folglich keine Färbung hervorbringen.« Und als Grund dieses scheinbaren Widerspruchs gab ich an, dass beim Benetzen des Papiers mit einer wässrigen Säure der *Sauerstoff der Luft* mit wirke. Hr. S. eisert ferner gegen meine Behauptung, sein chemisches Ozon auch mit Sauerstoffluft erhalten zu haben, da weder er noch Maignac es auf diese Art erhalten konnte. Aber ich war weit entfernt zu behaupten, sein chemisches Ozon dargestellt zu haben, wohl aber habe ich behauptet, und Jeder, der den Versuch macht, wird es bestätigen, dass das negative Polarisiren von Platin und das Färben des Jodkalumpapiers eben so in der Atmosphäre stattfindet,

welche durch Einwirkung von reiner Sauerstoffluft auf Phosphor, wie in der durch Einwirkung der atmosphärischen Luft gebildet worden ist, — nur mit dem aufgestellten Unterschied, dass bei Anwendung von Sauerstoff diese Wirkung später erfolgt und eine höhere Temperatur erfordert ¹⁾). Aufser dem angegebenen — über das Jodkalium und der Sauerstoffatmosphäre — giebt es noch, meint Hr. S., »einen Haufen Thatsachen, die grösstentheils in dem von Hrn. F. beurtheilten Werkchen verzeichnet sind, und welche es ganz unbegreiflich machen, wie Derselbe zu dem unglücklichen Schlusse kommen konnte, dass mein chemisches Ozon dampfförmige phosphorige Säure sey.« Zu diesem Haufen von Thatsachen gehört: dass die phosphorige Säure leicht löslich im Wasser ist, während das sogenannte Ozon Wochen lang in verschlossenen Gefässen mit Wasser in Berührung den Geruch behält; dass eine geringe Menge Wasser, durch welches Ozon geleitet wurde, das Lackmuspapier nicht röthet (?); dass das Ozon ebenfalls Lackmus nicht röthet, aber mit großer Energie die Pflanzenfarben zerstört. (Bei dieser Gelegenheit bemerkt Hr. S., dass ich diese Bleichkraft in meiner Kritik nicht berührt habe, und fügt hinzu: »es mochte Demselben für seine Hypothese etwas unbequem seyn, und es war so leicht sich zu überzeugen, dass die phosphorige Säure keine organischen Stoffe zu zerstören vermöge).« Ferner gehört zu diesen Thatsachen, dass das Ozon Jod in Jodsäure und Jodkalium in jodsaurer Kali verwandelt, ohne dass eine Spur irgend einer Phosphorsäure in das Salz eingehe. Endlich: wie könnte phosphorige Säure Silber oxy-

1) Man sieht den eigentlichen Grund nicht ein, warum dieses sogenannte Ozon, nachdem es nunmehr gewiss ist, dass der Stickstoff keinen Anteil an seiner Erzeugung hat, und es nichts anderes als ein Hyperoxyd des Wasserstoffs ist, nicht eben so gut durch Einwirkung der (wasserhaltigen) Sauerstoffluft, wie der der atmosphärischen Luft auf Phosphor gebildet werden könnte.

diren, ohne irgend eine Spur Phosphor in der Verbindung aufzufinden, wie Marignac dargethan.

Dagegen mußt zunächst bemerkt werden, daß ich streng nur angegeben habe, die bezeichnete Wirkung der Phosphoratmosphäre sey die *einer Säure* des Phosphors, hinzufügend, daß sie entweder phosphorige oder unterphosphorige seyn könne, welche aber unter den obwaltenden Umständen nicht, wie gewöhnlich, in flüssigem, sondern in gasförmigem Zustand dargestellt werde, wodurch sie natürlich anders als die gewöhnliche auf bestimmte Körper wirken werde. (In einer Anmerkung äußerte ich noch, daß man auch annehmen könne, es werde unter diesen Umständen eine Stickoxydphosphorsäure — ähnlich wie eine solche Schwefelsäure — gebildet werden. Diese Anmerkung wurde jedoch von dem Abschreiber meiner Schrift übersehen, und als ich sie, nachdem ich es erfuhr, abschriftlich an Hrn. Prof. Dove in Berlin für die Redaction der Jahrbücher zusandte, war es schon zu spät, da meine Beurtheilung bereits gedruckt war.) Von welchem Einfluß übrigens die verschiedenen Umstände, unter welchen das Oxydiren des Phosphors bei niedriger Temperatur erfolgt, auf die Natur des Productes ist, geht auch aus einem Versuche von Williamson hervor (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 54, S. 131 u. f.), nach welchem unter den obwaltenden Umständen nur Phosphorsäure erzeugt worden ist, da bei gewöhnlicher Einwirkung der Luft neben dieser *zugleich* phosphorige, ja unter besonderen Umständen, wie ich bei einer anderen Gelegenheit darthun werde, sogar *nur* phosphorige Säure gebildet wird. Wenn ich nun auch mit dem Angegebenen alle sonstigen Verschiedenheiten in dem Verhalten der Phosphoratmosphäre und den gewöhnlich dargestellten Säuren des Phosphors zu erklären vermag, so müßte ich dennoch eingestehen, daß unter den obwaltenden Umständen neben der Sauerstoffverbindung des Phosphors noch eine ganz andere Sub-

stanz erzeugt werde, wenn diese Phosphoratmosphäre wirklich Jod in Jodsäure, Jodkalium in jodsauers Kali und Silber in Oxyd zu verwandeln im Stande wäre, ohne daß diese Producte Phosphor enthielten, woran ich aber vorläufig noch zu zweifeln mir erlaube.

Der Grund, warum ich in der Beurtheilung nichts vom Bleichen der Pflanzenfarben erwähnt habe, ist nicht der von S. mir untergelegte, sondern folgender: Hr. S. sagt ausdrücklich in der beurtheilten Schrift (S. 94): »Enthält die Luft oder irgend eine andere Gasart so wenig freies Ozon, daß die Gegenwart desselben weder durch das Galvanometer, noch auch durch den Geruch mehr angezeigt wird, so bläut sie dennoch merklich mein Probepapier.« Und führt als Beweis für die Empfindlichkeit desselben einen Versuch an, nach welchem dieses Papier in einer kleinen Flasche mit atmosphärischer Luft, worin ein Stückchen Phosphor bei 15° sich befindet, schon nach wenigen Minuten sich zu bläuen anfängt, »in welchem Falle die Menge des freien Ozons noch so außerordentlich klein ist, daß es durch kein anderes Mittel dargethan werden könnte.« Es war daher natürlich, daß ich über das Bleichen keine sorgfältigeren Versuche anzustellen brauchte, und die Resultate aus den wenigen darüber angestellten, welche den Angaben von der Bleichkraft der Phosphoratmosphäre nicht entsprechen, mit Stillschweigen überging. Ich hatte nämlich bei diesen Versuchen nur das Röthen, aber nicht das Bleichen des Lackmuspapiers wahrgenommen, glaubte aber in sofern darin keinen Widerspruch mit den Angaben von Hrn. S. annehmen zu können, weil ich meine Versuche, wie angegeben, nur in kleinen Flaschen, S. aber in großen Ballons angestellt hat. Wie ich dann in der Folge bei den Versuchen über das Leuchten des Phosphors in der That ein solches Bleichen wahrgenommen habe, wenn der Versuch unter günstigen Umständen in einer großen Flasche angestellt worden war, worüber

an einem anderen Ort das Nähere angegeben werden soll. Die Unrichtigkeit meiner Ansicht über den elektrischen Geruch glaubt Hr. S. durch die einfache That-sache darzuthun, dass der Geruch nach *merklicher Zeit* noch fortduert. Dem ist aber nicht also. Große Flaschen, in welche die Elektricität so lange einströmte, bis der Geruch sehr stark war, und die rasch verschlossen worden sind, hatten nach sehr kurzer Zeit allen Geruch verloren.

Ich gönne Hrn. S. gern die Beruhigung, die er am Schlusse seiner Beleuchtung in der Versicherung zu haben scheint, dass wenn ihm seine eigenen neueren Versuche nicht die Grundlosigkeit seiner früheren Ansicht über das Ozon als Bestandtheil des Stickstoffs dargethan hätte, meine Arbeit es nicht bewirkt haben würde, so wie in der Aeuferung: »wenn man Andern begangene Irrthümer nachweisen will, so muss man nicht selbst in noch viel gröbere verfallen etc.« Dagegen kann ich es nicht unbemerkt lassen, dass Hr. S. sich gewaltig irrt, wenn er meint, ich dürfe jetzt, d. h. nach dieser seiner Beleuchtung, es selbst bedauern, das Amt eines Kritikers übernommen zu haben. Dem ist ganz und gar nicht also; vielmehr freue ich mich es gethan zu haben, indem ich nach *competenten Urtheilen* den Zweck einer solchen Beurtheilung, den Werth oder Unwerth einer Schrift darzustellen, vollkommen erreicht habe.

Breslau, den 30. Juli 1845.

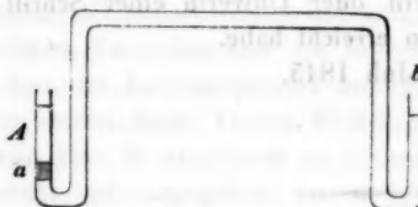
XIV. Ueber den Einfluss der Temperatur auf das Leitungsvermögen der Flüssigkeiten für galvanische Ströme; von C. F. Henrici.

(Briefliche Mittheilung.)

Harste, 15. Febr. 1845.

— Erlauben Sie mir gütigst, daß ich Ihnen eine kurze Mittheilung über einen dem von Hrn. Ohm im 11. vorjährigen Annalenhefte, S. 403, beschriebenen ähnlichen Versuch mache, welchen ich bereits vor einigen Jahren angestellt, aber in der Hoffnung, Vollständigeres ausführen zu können, noch nicht mitgetheilt habe.

Offenbar übt die Erwärmung der Flüssigkeiten einen zweifachen Einfluß auf deren elektrisches Leitungsvermögen aus, indem sie einerseits ihre Dichtigkeit vermindert, andererseits ihre Zersetzbarkeit steigert. Es fragt sich also, welche von diesen beiden, in der fraglichen Beziehung einander entgegenstrebenden Wirkungen das Uebergewicht habe. Der Versuch, den ich zur Beantwortung dieser Frage unternahm, wurde mit einer vier-Mal gebogenen, 30 Centim. langen und 8 Millim. weiten



Glasmöhre in folgender Weise ange stellt. In den Schenkel *A* wurde ein fest schließender Mark propfen *a* hinabgeschoben, und sodann

der Raum über *a* mit Kupfervitriollösung, der Raum von *a* bis *b* mit Wasser, dem sehr wenig Schwefelsäure zugesetzt worden, gefüllt. In den Schenkel *A* wurde ein Kupferdraht, in den Schenkel *B* ein Eisendraht gesenkt; die Polarisation war also möglichst ausgeschlossen. Der

mittlere horizontale Theil der Röhre wurde in einen mit Lehm ausgefütterten Halb cylinder von Blech eingedrückt, und unter diesem eine Weingeistflamme angebracht. Die beiden Drähte waren durch ein Galvanometer mit einander verbunden.

Der Strom dieser Kette war von einer ungewöhnlichen Constanze; die Galvanometernadel änderte ihren Stand während mehrer Stunden nicht um $\frac{1}{10}$ Grad. Es konnte also zur Erwärmung geschritten werden. Sobald diese merklich wurde, stellte sich eine sehr langsame Zunahme der Ablenkung ein, und als ein angebrachtes Thermometer von 17° auf 80° gestiegen war, war die Galvanometernadel von 38° auf 41° fortgerückt. Hierauf wurde die Lampe fortgenommen und der Apparat sich selbst überlassen. Die Abkühlung bis zu der ursprünglichen Temperatur geschah sehr allmälig; als diese eingetreten war, stand die Nadel auf 39° . Es hatte mithin die Leitfähigkeit der Flüssigkeit durch die Erwärmung derselben eine bleibende Erhöhung erlangt, was wohl ohne Zweifel der eben dadurch bewirkten Austreibung der in der Flüssigkeit gelösten atmosphärischen Gase, welche sich in ziemlich zahlreichen kleinen Bläschen entwickelten, zuzuschreiben ist. Die späteren Versuche ergaben sämmtlich eine Steigerung der Ablenkung um 2° mit völliger Rückkehr der Nadel auf den Ausgangspunkt. Eine Verminderung der Ablenkung um 2° erfolgte dagegen, als ich nach eingetretener Abkühlung eine mit Kupfervitriollösung gefüllte und mit kupfernen Elektroden versehene Glasmöhre von $12\frac{1}{2}$ Centim. Länge und $5\frac{1}{2}$ Millim. Weite in den Leitungsbogen einschaltete. Eine nun folgende Erwärmung auf 80° vergrößerte die Ablenkung wieder um 2° .

Obgleich sich auf die Ergebnisse dieses Versuchs keine eigentliche Berechnung gründen lässt, so habe ich doch mit einiger Wahrscheinlichkeit daraus schliessen zu dürfen geglaubt, dass das Leitungsvermögen der angewand-

ten Flüssigkeit durch deren Erwärmung von 17° bis 80° C. kaum auf das Anderthalbfache ihres Betrags bei der ersten Temperatur gesteigert worden sey.

XV. Regenmenge in verschiedenen Höhen über dem Boden.

Um dem Einwurf zu begegnen, als hätten bei seinen früheren Messungen auf dem Museum und dem Münster zu York (Ann., Bd. 33, S. 215; Bd. 38, S. 235, und Bd. 43, S. 422) diese Gebäude durch Abänderung der Windesrichtung und andere örtliche Einflüsse die mit der Höhe eingetretene Abnahme der Regenmenge herbeigeführt oder vergrößert, hat Hr. Phillips fünf registrirende Regenmesser gänzlich entfernt von Gebäuden in freier Luft errichtet und mehre Jahre hindurch beobachtet. Die Auffanggefäße, denen er nach vielfältiger Erfahrung vorgezogen hatte eine Trichtergestalt zu geben, befanden sich in verschiedener Höhe über dem Boden, die Behälter zum Sammeln des Wassers dagegen unmittelbar auf diesem. Vom 9. Jan. bis zum 14. Oct. 1843 und dann vom 1. Jan. bis 2. Sept. 1844 lieferten diese Instrumente folgende Resultate:

Höhe über dem Boden. Fuß.	Regenmenge.		Summe. Zoll.
	1843. Zoll.	1844. Zoll.	
24	14,618	9,540	24,158
12	15,419	10,620	26,039
6	15,549	10,640	26,189
3	15,608	10,690	26,298
1 $\frac{1}{2}$	15,619	10,940	26,559.

Diese Resultate bestätigen also in der Hauptsache die früheren; indes glaubt Hr. Ph. sich jedes Kommentars enthalten zu müssen, da er beabsichtigt die Beobachtungen vermannichfältigt fortzusetzen. (*Report of the fourteenth Meeting of the British Assoc. etc., held at York, Sept. 1844. Notices p. 21.*)